

N° d'ordre :

49

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR L'OBTENTION

DU GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Jean MILLET

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. C. I. L.

1^{re} THÈSE — De l'influence de la constitution des colorants du type
Naphthazol sur leur solidité à la lumière.

2^{me} THÈSE — Propositions données par la Faculté.

soutenues le 1950, devant la Commission d'examen

MM. PRETTRE

Président

L. MEUNIER

J. COLONGE

R. PARIS

J. PINTE

Membres du Jury

1950

N° d'ordre :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR L'OBTENTION

DU GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Jean MILLET

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. C. I. L.

1^{re} THÈSE — De l'influence de la constitution des colorants du type
Naphthazol sur leur solidité à la lumière.

2^{me} THÈSE — Propositions données par la Faculté.

soutenues le 1950, devant la Commission d'examen

MM. PRETTE

L. MEUNIER

J. COLONGE

R. PARIS

J. PINTÉ

Président

Membres du Jury

THESIS

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE LYON

DE MEDECINE

PAR M. J. J. J.



THESE

THESE

THESE

THESE

THESE

THESE

THESE

THESE

THESE

THESE

THESE

THESE

THESE

THESE

THESE

THESE

- UNIVERSITE DE LYON -

- FACULTE DES SCIENCES -

DOYEN

M. DOUIN

ASSESSEUR

M. EYRAUD, Calcul différentiel et intégral.

DOYEN HONORAIRE

M. LONGCHAMBON

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. VESSIOT
DULAC
VANEY
MEUNIER

MM.
SIRE
FROMAGEOT
LOCQUIN

PROFESSEURS

MM. LONGCHAMBON, - Minéralogie.
DOUIN, - Botanique.
DEJARDIN, - Physique.
SOLLAUD, - Zoologie.
THIBAUD, - Physique atomique.
EYRAUD, - Calcul différentiel et intégral.
THORAL, - Géologie.
DOEUVRE, - Chimie organique.
PRETTRE, - Chimie industrielle.
KUHNER, - Botanique.
COURTY, - Chimie-Physique.
CORDIER, - Physiologie.
MALECOT, - Mécanique rationnelle.
PARIS, - Chimie minérale.
VIRET, - Géologie.
COLONGE, - Chimie.
AUMERAS, - Chimie.
DE LARAMBERGUE, - Zoologie.
BERNARD, - Physique.
BENARD, - Chimie.

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué de 1945 à 1948, dans les Laboratoires du CENTRE de RECHERCHES de la SOIERIE et des INDUSTRIES TEXTILES, à l'INSTITUT de CHIMIE de l'UNIVERSITE de LYON.

Au début de cet exposé, il m'est agréable de placer ces quelques lignes, afin d'exprimer à Monsieur le Chanoine PINTE, toute ma reconnaissance pour la sollicitude qu'il a bien voulu me témoigner.

Qu'il soit remercié, pour la bienveillance et la compétence avec laquelle il a dirigé mes travaux.

- Je tiens à exprimer à Monsieur le Professeur MEUNIER, Directeur Honoraire de l'ECOLE de CHIMIE INDUSTRIELLE de LYON, ma sincère gratitude pour les conseils qu'il m'a toujours prodigués, avec sa paternelle autorité.

- Que Monsieur le Professeur PRETTE, Directeur de l'Ecole de Chimie Industrielle de LYON, soit remercié d'avoir mis à ma disposition les ressources de son laboratoire, et d'avoir bien voulu me faire l'honneur de présider mon Jury.

- J'adresse également mes remerciements à la Société FRANCOLOR, et au CENTRE de RECHERCHES de la SOIERIE et des INDUSTRIES TEXTILES de LYON ; c'est à la générosité de ces organismes que je dois d'avoir pu effectuer mon travail de thèse.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552303_0008

INTRODUCTION

La solidité à la lumière compte parmi les résistances importantes demandées aux fibres textiles teintées.

La connaissance des relations entre la résistance à la lumière des colorants et leur structure, présente, de ce fait, un intérêt très grand pour le chimiste spécialiste, puisqu'elle lui permet de prévoir la solidité de colorants nouveaux.

Nous nous sommes proposés comme but :

- de déterminer le rôle joué par les substituants juxta-nucléaires de la molécule colorante. Cette recherche a été limitée à l'étude de quelques colorants de constitution simple, soit des colorants azoïques insolubles, de la classe des naphthols, les naphthazols de FRANCOLOR appliqués sur coton.

Ce sujet a été l'objet de différents travaux plus ou moins parcellaires. Il nous a paru intéressant d'en entreprendre une étude méthodique qui porte sur l'action exercée par la qualité, la position et le nombre de groupements simples, de polarité différente, sur la solidité à la lumière des teintures.

Les essais d'irradiation ont été effectués dans le vide et dans les atmosphères : air, azote, oxygène, à diverses pressions et dans des conditions d'humidité relative différentes.

On a soumis à l'action spécifique de ces facteurs agissant simultanément avec la lumière, quelques colorants ne différant entre eux que par la nature et la position de leurs substitutions. Ainsi, on pouvait espérer connaître l'origine des différences de solidités observées sur les teintures.

Nous ne pouvions procéder, dans cette étude du mécanisme de la dégradation que par analogie avec les méthodes utilisées par différents chercheurs qui ont travaillé sur des colorants différents des nôtres.

On trouvera ces méthodes résumées et les résultats obtenus, dans notre Revue Bibliographique et dans la suite de l'exposé.

PRELIMINAIRE

Notre exposé sera divisé en plusieurs chapitres.

Nous donnons dès maintenant un plan qui facilitera l'intelligence de notre texte.

I - REVUE BIBLIOGRAPHIQUE -

II - PREPARATION ET TEINTURE DES ECHANTILLONS -

- A - Préparation des produits de teinture.
- B - Procédés de teinture.
- C - Préparation des pigments.
- D - Examen spectrophotométrique.

III - MODE OPERATOIRE DES ESSAIS DE DEGRADATION -

- A - Choix et réalisation de la source d'irradiation
- B - Conditions et dispositifs d'insolation et d'irradiation.

IV - MESURES COLORIMETRIQUES et INTERPRETATION DE LEURS RESULTATS -

- A - Description de l'appareil de mesure.
- B - Détermination de la concentration par mesures colorimétriques sur extraits.
- C - Détermination directe de la concentration en pigment par mesure colorimétrique sur tissu.
- D - Comparaison des résultats obtenus par les méthodes décrites en 2 et 3.
- E - Evaluation de la dégradation des teintures à l'aide des résultats des mesures colorimétriques.

.../.

- V - ETUDE DE LA DEGRADATION DES DERIVES ORTHO SUBSTITUES -
- A - sous vide.
 - B - Atmosphère d'azote.
 - C - Atmosphère d'oxygène à pression variable.
 - D - Pressions d'oxygène et humidités relatives variables.
- VI - ETUDE DE LA DEGRADATION DES DERIVES META et PARA SUBSTITUES -
- Détermination d'une constante caractéristique pour chaque radical substituant.
- VII - ETUDE DE LA DEGRADATION DES DERIVES POLYSUBSTITUES -
- Action de groupements de même polarité ou de polarités différentes.
- VIII - COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS EN IRRADIATION SOUS L'ARC ELECTRIQUE et par INSOLATION -
- IX - CONCLUSIONS GENERALES -

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

On peut être surpris lorsqu'on effectue une recherche bibliographique dans la littérature spécialisée, du nombre de travaux anciens ou récents qui traitent de la dégradation des colorants.

L'importance technique du problème en est sans doute la cause première, mais il faut aussi considérer que le problème peut être abordé à la fois d'un point de vue pratique ou d'un point de vue théorique, aussi bien par le chimiste que le physicien ou le coloriste.

Nous nous sommes attaché particulièrement dans ce travail, à l'étude physico-chimique de la dégradation, considérant les divers phénomènes mis en jeu comme des réactions chimiques classiques qui se traduisent par une variation de concentration de pigment sur fibre.

C'est là une voie d'étude qui, bien que tracée depuis plusieurs années, ne fut encore que relativement peu suivie. Rares sont en effet les auteurs qui, se limitant à une série bien définie de colorant, ont étudié les différents facteurs qui conditionnent ces phénomènes : nature et polarité des groupements substituants de la molécule, action de l'azote, de l'oxygène, de l'humidité.

Il nous faut cependant mentionner les intéressants travaux de LASAREFF (1), d'ARRIGA (2), et surtout de CUNLIFFE (3) et STEARNS (4).

Ces auteurs, en effet, interprétant leurs résultats à l'aide des formules et développements mathématiques de KUBELKA, MUNK (5) et PINEO (6), ont pu aborder l'aspect quantitatif des réactions photochimiques et définir l'influence de la pression d'oxygène et celle de la polarité des substituants.

Les travaux de STEARNS (4) notamment, limités à une série de colorant assez voisine de celle que nous avons étudiés peuvent être mis en parallèle avec les nôtres. Nous avons l'occasion au cours de cet exposé de rappeler ses résultats.

Ces recoupements montrent d'ailleurs que les conclusions obtenues pour une série bien définie de colorant, ne sont pas applicables à d'autres. Il faut éviter de tirer d'études aussi complexes et évidemment parcellaires, des conclusions trop générales. Il reste cependant un point auquel STEARNS ne semble pas avoir apporté assez d'attention : la dégradation sous vide. Nous avons tenté, au cours de ce travail, d'évaluer son importance qui est souvent loin d'être négligeable.

Récemment d'ailleurs, LEWIS et LIPKIN (7), en analysant le mécanisme complexe des dégradations photochimiques, ont été amenés à distinguer 3 types de processus primaires de dégradation :

- la photodissociation, scission en 2 radicaux non chargés.
- la photoionisation, scission en 2 ions, l'un positif, l'autre négatif.
- la photooxydation qui correspond à l'éjection d'un électron de la molécule du composé irradié.

Ces auteurs travaillaient dans des conditions bien différentes de celles que l'on respecte habituellement pour de telles études. Ils opéraient, en effet, sur solution refroidie à la température de l'air liquide.

Il n'apparaît cependant pas que l'on ait pu jusqu'à ce jour distinguer et délimiter par d'autres méthodes, les processus primaires des dégradations oxydantes ou non oxydantes.

On retiendra cependant, quelques hypothèses bien établies relatives à l'interaction de la lumière et des colorants WATERS (8).

Ainsi, le premier processus de la réaction du colorant et d'une radiation absorbée de fréquence V , sera l'activation de ce colorant.



Celui-ci pourra utiliser son énergie d'activation de diverses façons :

- Conversion de cette énergie sous forme de chaleur.
- Réémission d'une radiation de fluorescence.
- Participation à une ou plusieurs réactions (avec collision éventuelle avec d'autres molécules).

Il nous reste à examiner les publications assez nombreuses depuis celles de APPEL (9) et BROWNLIE (10), qui traitent de l'influence de l'humidité sur la dégradation photochimique. Tous les auteurs admettent que l'eau a une influence néfaste sur la solidité des colorants. Nous citerons pour mémoire, les remarquables travaux de HEDGES (11) et CUNLIFFE (3).

Les différentes relations qui furent proposées établissent une proportionnalité entre la dégradation et la teneur en eau du support.

Nous devons au cours de cet exposé revenir sur ces divers travaux. Nous devons, cependant, dès maintenant, dire que cette affirmation ne doit pas être considérée comme générale et qu'il y a lieu d'examiner l'influence simultanée de l'oxygène et de l'eau atmosphérique.

Dans certaines conditions, nous le verrons, l'accroissement de l'humidité relative exerce même une influence favorable sur la solidité à la lumière de la matière colorante.

CHAPITRE II

Nous décrirons dans ce chapitre :

1° - Les méthodes de préparation des produits de teinture que nous avons utilisées : Naphtazol A et bases de constitutions diverses.

2° - Le procédé de teinture des toiles de coton en vue des essais ultérieurs d'irradiation.

3° - La préparation des mêmes pigments destinés à être examinés en solution acétique en vue de l'étalonnage des courbes de concentration.

4° - L'étude spectrophotométrique de ces solutions colorées afin de déterminer le coin d'absorption des pigments.

1°/ PREPARATION DES PRODUITS DE TEINTURE

Les produits utilisés sont d'une part l'anilide de l'acide β oxynaphtoïque, soit le Naphtazol A de FRANCOLOR, terme de copulation ; et d'autre part, l'aniline et ses dérivés par substitution de radicaux ; l' α et la β naphtylamine, termes de bases.

Ne disposant que des produits techniques, nous avons été amenés à les purifier, de façon à éliminer les produits parasites qui auraient pu se fixer sur la fibre, en même temps que le colorant, au cours des opérations de teinture.

PURIFICATION DU NAPHTAZOL A.

Le Naphtazol A est suffisamment soluble dans l'acide acétique glacial ou le nitrobenzène, pour qu'on puisse procéder à sa purification à l'aide de l'un ou l'autre de ces deux solvants. Nous avons donné la préférence à l'acide acétique en raison de son excellent pouvoir dissolvant et de sa facile élimination.

Le produit technique dont nous disposions titrait 98/99 %. On l'a purifié en procédant comme suit :

On l'a dissout dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, entretenu l'ébullition 30 minutes, filtré à chaud, et opéré une cristallisation troublée.

Après filtration, on a lavé à l'eau distillée et séché en exsiccateur.

Les points de fusion obtenus sur bloc MAQUENNE ont été :

Produit technique : 241° C/

Après recristallisation : 243° C.

PURIFICATION DES BASES.

Nous avons utilisé les produits suivants :

- I. - L'aniline : $C^6 H^5 NH^2$
- II - Les α et β naphtylamines : $C^{10} H^7 NH^2$

III - Des amines comportant un seul substituant, soit :

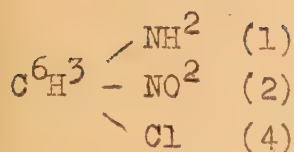
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^2 \\ \diagdown \text{NO}^2 \end{array}$ (1) (2)	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^2 \\ \diagdown \text{CH}^3 \end{array}$ (1) (2)	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^2 \\ \diagdown \text{OCH}^3 \end{array}$ (1) (2)	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^2 \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$ (1) (2)
Ortho Nitraniline	Ortho Toluidine	Ortho Anisidine	Ortho Chloraniline
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^2 \\ \diagdown \text{NO}^2 \end{array}$ (1) (3)	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^2 \\ \diagdown \text{CH}^3 \end{array}$ (1) (3)		$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^2 \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$ (1) (3)
Méta Nitraniline	Méta Toluidine		Méta Chloraniline
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^2 \\ \diagdown \text{NO}^2 \end{array}$ (1) (4)	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^2 \\ \diagdown \text{CH}^3 \end{array}$ (1) (4)	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^2 \\ \diagdown \text{OCH}^3 \end{array}$ (1) (4)	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^2 \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$ (1) (4)
Para Nitraniline	Para Toluidine	Para Anisidine	Para Chloraniline

IV - Amines comportant deux substituants identiques :

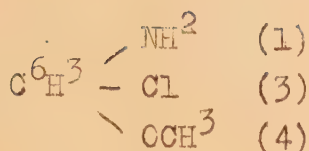
$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^2 \\ \diagdown \text{NO}^2 \\ \diagdown \text{NO}^2 \end{array}$ (1) (2) (4)	$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^2 \\ \diagdown \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{CH}^3 \end{array}$ (1) (2) (4)	$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^2 \\ \diagdown \text{OCH}^3 \\ \diagdown \text{OCH}^3 \end{array}$ (1) (2) (5)	$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^2 \\ \diagdown \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$ (1) (2) (5)
Dinitraniline	m. xylidine asym.	2-5 diméthoxy Aniline	2-5 Dichlor- Aniline

V - Amines possédant deux substituants différents :

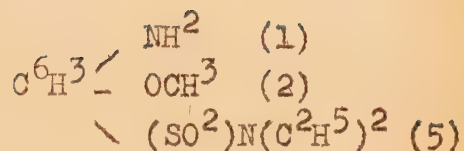
$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^2 \\ \diagdown \text{NO}^2 \\ \diagdown \text{CH}^3 \end{array}$ (1) (2) (4)	$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^2 \\ \diagdown \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{NO}^2 \end{array}$ (1) (2) (4)	$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^2 \\ \diagdown \text{OCH}^3 \\ \diagdown \text{NO}^2 \end{array}$ (1) (2) (5)
Nitro 2 Méthyl 4 Aniline	Nitro 4 Méthyl 2 Aniline	Nitro 5 Méthoxy 2 Aniline
$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^2 \\ \diagdown \text{NO}^2 \\ \diagdown \text{OCH}^3 \end{array}$ (1) (2) (4)	$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^2 \\ \diagdown \text{OCH}^3 \\ \diagdown \text{NO}^2 \end{array}$ (1) (2) (4)	$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^2 \\ \diagdown \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$ (1) (2) (4)
Nitro 2 Méthoxy 4 Aniline	Nitro 4 Méthoxy 2 Aniline	Chloro 4 Méthyl 2 Aniline.



Chloro 4 Nitro 2
Aniline

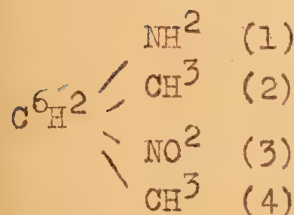


Chloro 3 Méthoxy 4
Aniline

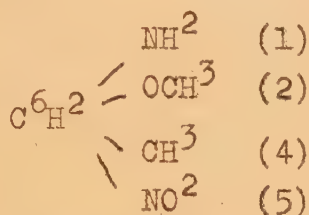


Diéthyl sulfamido 5
Méthoxy 2 Aniline

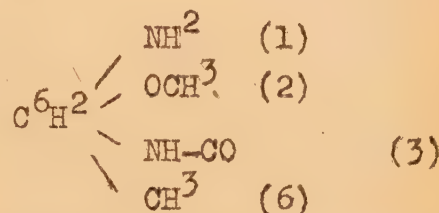
VI - Amines possédant 3 substituants différents :



Nitro 3 diméthyl 2,4
Aniline



Nitro 5 Méthoxy 2
méthyl 4 Aniline



Benzoylamino 3 méthoxy
2 méthyl 6 Aniline.

Pour obtenir à l'état de pureté, les amines qui se présentaient à l'état solide, à partir des produits techniques dont nous disposons, nous avons opéré des cristallisations fractionnées, jusqu'à constance du point de fusion.

En général, deux cristallisations ont été nécessaires et suffisantes, pour l'obtention d'un produit pur. Le solvant employé variait suivant la solubilité de ces produits indiquée dans la littérature.

On a employé l'alcool éthylique, le benzène, l'éther de pétrole.

La purification a été effectuée suivant la méthode classique. La première dissolution était suivie d'une filtration chaude, qui conduisait à une cristallisation troublée, à partir de laquelle on obtenait, par refroidissement de la solution, la cristallisation définitive.

o
o - o

Pour les produits à l'état liquide, nous avons procédé d'abord à leur distillation.

Pour les corps qui pouvaient contenir en mélange de petites quantités d'isomères possédant des points d'ébullition proches les uns des autres, nous avons séparé ces derniers par cristallisation fractionnée des sels de ces bases obtenus par leur combinaison avec,

.../.

suivant les cas, l'un ou l'autre acide, chlorhydrique, acétique, oxalique etc...

En général, une seule cristallisation nous donnait des produits satisfaisants.

Après libération de la base, nous l'entraînions à la vapeur, si le produit se prêtait à une hydrodistillation, ou s'il ne s'y prêtait pas, nous séparions à la boule à brome, séchions et distillons le produit obtenu.

On vérifiait enfin la pureté de la base obtenue par la mesure du point de fusion, de ses dérivés cristallisés, soit le dérivé acétylé ou benzoylé, soit son chlorhydrate, suivant la différence plus ou moins grande entre les points de fusion des composés des divers isomères.

Nous donnons ci-dessous, en résumé, les traitements appliqués et les mesures effectuées pour chaque amine, ainsi que les valences des points de fusion, ou d'ébullition, indiqués dans la littérature (1)

ANILINE -

Une hydrodistillation et une distillation. { P.E. Indiqué = 181/184°
P.E. observé = 181°

α NAPHTHYLAMINE -

On opère 2 cristallisations dans le benzène. { P.F. Indiqué = 50°
P.F. observé = 49,5

B. NAPHTHYLAMINE -

On opère 2 cristallisations dans le benzène. { P.F. Indiqué = 111/113°
P.F. observé = 111° C.

ORTHO TOLUIDINE -

On la purifie d'après la méthode mise au point par VAN LAAN (2).

Au cours de la distillation de la toluidine, on recueille la position distillant entre 195/197° C. Puis on t

transforme en oxalate neutre, en faisant réagir dans l'eau bouillante l'amine et l'acide oxalique. Par refroidissement, l'oxalate très insoluble cristallise. On laisse le produit sur filtre, alcalinise la solution pour en séparer la base qui sera entraînée à la vapeur, puis distillée à sec.

{ P.E. Indiqué = 197/199,5
P.E. observé = 197°

META TOLUIDINE -

2 distillations fractionnées

{ P.F. Indiqué = 197° C.
{ P.F. observé = 196/197°

On forme le dérivé acétylé et détermine son point de fusion.

{ P.F. Indiqué = 65°5 C.
{ P.F. observé = 65°5 C.

PARA TOLUIDINE -

On distille le produit sous vide, et on le recristallise dans l'éther de pétrole (2)

{ P.F. Indiqué = 42°5
{ P.F. observé = 43° C.

ORTHO NITRANILINE -

On fait deux cristallisations dans l'alcool.

{ P.F. Indiqué = 71°5
{ P.F. observé = 71°5

META NITRANILINE -

Procédé identique au précédent.

{ P.F. Indiqué = 114° C.
{ P.F. observé = 113° C.

PARA NITRANILINE -

Procédé identique.

{ P.F. Indiqué = 145°
{ P.F. observé = 146°5

ORTHO CHLORANILINE -

2 distillations fractionnées

{ P.E. Indiqué = 207/208°
{ P.E. observé = 208/209°

Formation du dérivé acétylé et détermination de son point de fusion.

{ P.F. Indiqué = 88° C.
{ P.F. observé = 89° C.

META CHLORANILINE -

Procédé identique au précédent.

{ P.E. Indiqué = 236/237°
{ P.E. observé = 235°

PARACHLORANILINE -

On procède à 2 cristallisations dans le benzène.

{ P.F. Indiqué = 69/70°
{ P.F. observé = 70/71°

ORTHO ANISIDINE -

On procède à 2 cristallisations

{ P.E. Indiqué = 225°
{ P.E. observé = 222°

On forme ensuite le dérivé acétylé et détermine son point de fusion.

{ P.F. Indiqué = 78/88°
{ P.F. observé = 82°

PARA ANISIDINE -

On procède à deux cristallisations dans le benzène.

{ P.F. Indiqué = 56/57°
{ P.F. observé = 57°

META XYLIDINE ASYMETRIQUE -

Nous avons formé l'oxalate neutre très peu soluble à froid, fait suivre d'une hydrodistillation et d'une distillation après séchage.

{ P.E. Indiqué = 212/215°
{ P.E. observé = 220°

Nous avons fait le dérivé acétylé et déterminé son point de fusion.

{ P.F. Indiqué = 127/128°
{ P.F. observé = 129°

2-4 DINITRANILINE -

Cette base est connue pour être très peu soluble dans la plupart des solvants. Nous avons trouvé une bonne solubilité dans l'acide acétique glacial. Après deux cristallisations.

{ P.F. Indiqué = 182°
{ P.F. observé = 182°

2-5 DIMETHOXY ANILINE -

On fait 2 cristallisations dans le benzène.

{ P.F. Indiqué = 80° C.
{ P.F. observé = 80° C.

2-5 DICHLORO ANILINE -

Procédé identique au précédent.

{ P.F. Indiqué = 50° C.
{ P.F. observé = 49°5

NITRO 2 METHYL 4 ANILINE -

On fait 2 cristallisations dans l'alcool.

{ P.F. Indiqué = 114/115°
{ P.F. observé = 114°5

NITRO 2 METHOXY 4 ANILINE -

Procédé identique au précédent.

{ P.F. Indiqué = 124°5
{ P.F. observé = 124°5

CHLORO 4 NITRO 2 ANILINE -

Procédé identique.

{ P.F. Indiqué = 115/116°
{ P.F. observé = 115°5

NITRO 4 METHYL 2 ANILINE -
Procédé identique.

{ P.F. Indiqué = 128/130°
{ P.F. observé = 131° C.

NITRO 4 METHOXY 2 ANILINE -
Procédé identique.

{ P.F. Indiqué = 139/140°
{ P.F. observé = 141° C.

NITRO 5 METHOXY 2 ANILINE -
Procédé identique.

{ P.F. Indiqué = 118° C.
{ P.F. observé = 117°5

CHLORO 4 METHYL 2 ANILINE -
Procédé identique.

{ P.F. Indiqué = 29/30°
{ P.F. observé = 29° C.

CHLORO 3 METHOXY 4 ANILINE -
On fait le chlorhydrate, recristallise, libère la base et distillation sous vide. On détermine le point de fusion du picrate.

{ P.F. Indiqué = 186°
{ P.F. observé = 184° C.

DIETHYLSULFAMIDO 5 METHOXY 2 ANILINE -
On procède à 2 cristallisations dans l'alcool.

{ P.F. Indiqué = ...
{ P.F. observé = 104°5

NITRO 5 METHOXY 2 METHYL 4 ANILINE -
Procédé identique.

{ P.F. Indiqué = ...
{ P.F. observé = 132°5

NITRO 3 DIMETHYL 2-4 ANILINE -
Procédé identique.

{ P.F. Indiqué = 78/80°
{ P.F. observé = 78°5

BENZOYLAMINO 3 METHOXY 2 METHYL 6 ANILINE -
Procédé identique.

{ P.F. Indiqué = ...
{ P.F. observé = 191° C.

2°/ LES TEINTURES

Nous avons choisi comme support de nos teintures, une toile de coton, à cause de sa texture équilibrée qui présentera à l'irradiation une surface aussi régulière que possible. Tous nos essais ont été effectués sur la même toile, car on sait que la résistance à la lumière d'un colorant peut varier suivant le support employé.

Cette toile a été parfaitement décreusée par des débouillissages alcalins et blanchie à l'hypochlorite de façon à éliminer toutes les impuretés.

Nous avons vérifié par les réactions de MULLER (x), que ce tissu ne contenait pas de produits de dégradation de la cellulose.

Nous avons procédé avant teinture, à une dernière purification du tissu par un traitement en bain bouillant monté à 5 Grs. au litre de CARBONATE de SOUDE, suivi d'un abondant rinçage.

Dans les teintures du genre de celles que nous avons appliquées, soit des azoïques insolubles, encore appelés "colorants à la glace", la combinaison colorée est réalisée dans et sur la fibre support. Elles comportent deux phases :

Le naphтол, au cours d'une première opération est adsorbé par la fibre. Dans une deuxième opération, cette fibre est plongée dans la solution du diazoïque, lequel réagissant avec le naphтол, provoque la synthèse du colorant "in situ".

Les naphтоls dits "nouveaux", dont le premier, la phénylanilide de l'acide 2-3 oxynaphтоïque, a été breveté en 1911 par la "GRIESHEIM ELEKTRON", et dont les autres, de structure analogue à celle du premier, l'ont été par l'I.G., quelques années plus tard, présentent l'avantage, sur le B.naphтол, autrefois couramment employé pour la teinture du rouge de paranitraniline, d'être "substantifs", c'est-à-dire de posséder une affinité accrue pour les fibres cellulosiques.

(x) - Ces réactions mises au point par le CENTRE de RECHERCHES de la SOIERIE et des INDUSTRIES TEXTILES de LYON, ont donné lieu à une communication dans le Bulletin de l'INSTITUT TEXTILE de FRANCE, Septembre 1947, page 139.

Nous avons utilisé une solution de naphtolate de soude qui a été préparée de la façon suivante :

Les quantités de naphtol sont pesées dans un verre de montre, au mgr ; elles n'ont jamais été inférieures à 500 mgrs. Pour des concentrations plus faibles, on opérait par dilution de la solution originale.

Le verre de montre est placé dans un bécher et on additionne de 10 cm³ de sulforicinate de soude qui facilite la dispersion du naphtolate alcalin en même temps qu'il agit comme protecteur colloïdal pour s'opposer à sa floculation.

On ajoute enfin, 10 cm³ d'alcool afin de faciliter la dissolution et la quantité de soude concentrée nécessaire pour former le naphtolate alcalin.

La dissolution est très rapide.

La solution est alors versée dans un ballon jaugé ; on lave le bécher jusqu'à disparition de la teinte jaune du naphtolate et on complète au trait à l'eau distillée, en additionnant à nouveau de 20 cm³ de soude concentrée, dans le but d'éviter l'hydrolyse et la précipitation du naphtol.

o
o - o

On procède ensuite à l'imprégnation de la fibre par le naphtolate.

La quantité de colorant fixé étant fonction de la température (3), nous avons opéré à une température facilement reproductible, soit l'ébullition. Ainsi, on évitait les inconvénients auxquels on se serait heurté en travaillant à des températures plus basses, 20° C. par exemple, soit une trop grande lenteur d'imprégnation de notre toile de coton qui pouvait avoir pour effet des irrégularités de teinture.

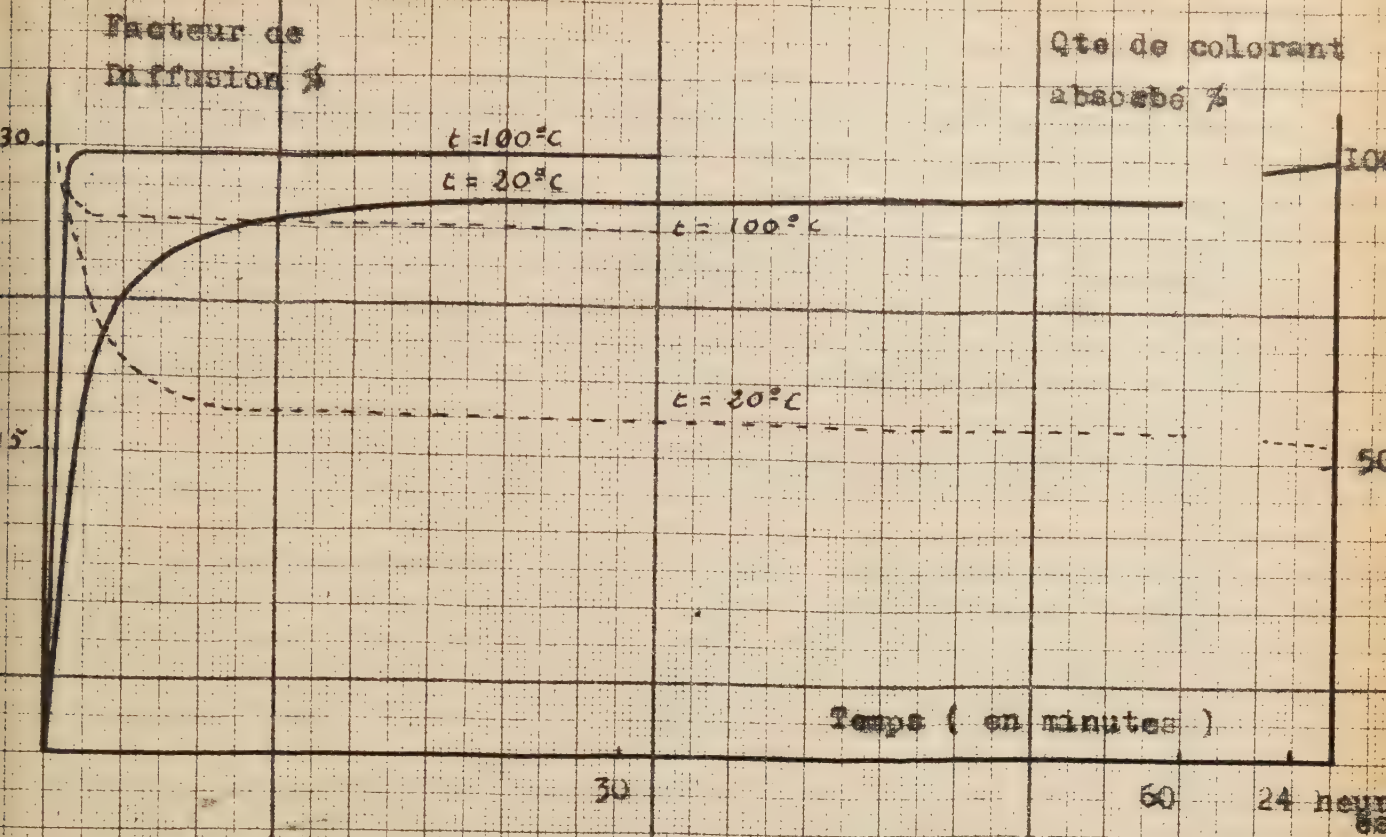
A température élevée au contraire, on réduit la durée de l'imprégnation et assure une parfaite pénétration.

Nous avons vérifié par des mesures colorimétriques, après des temps différents, qu'au delà de 15 minutes, la hauteur de ton du tissu teint ne variait plus (fig. I)

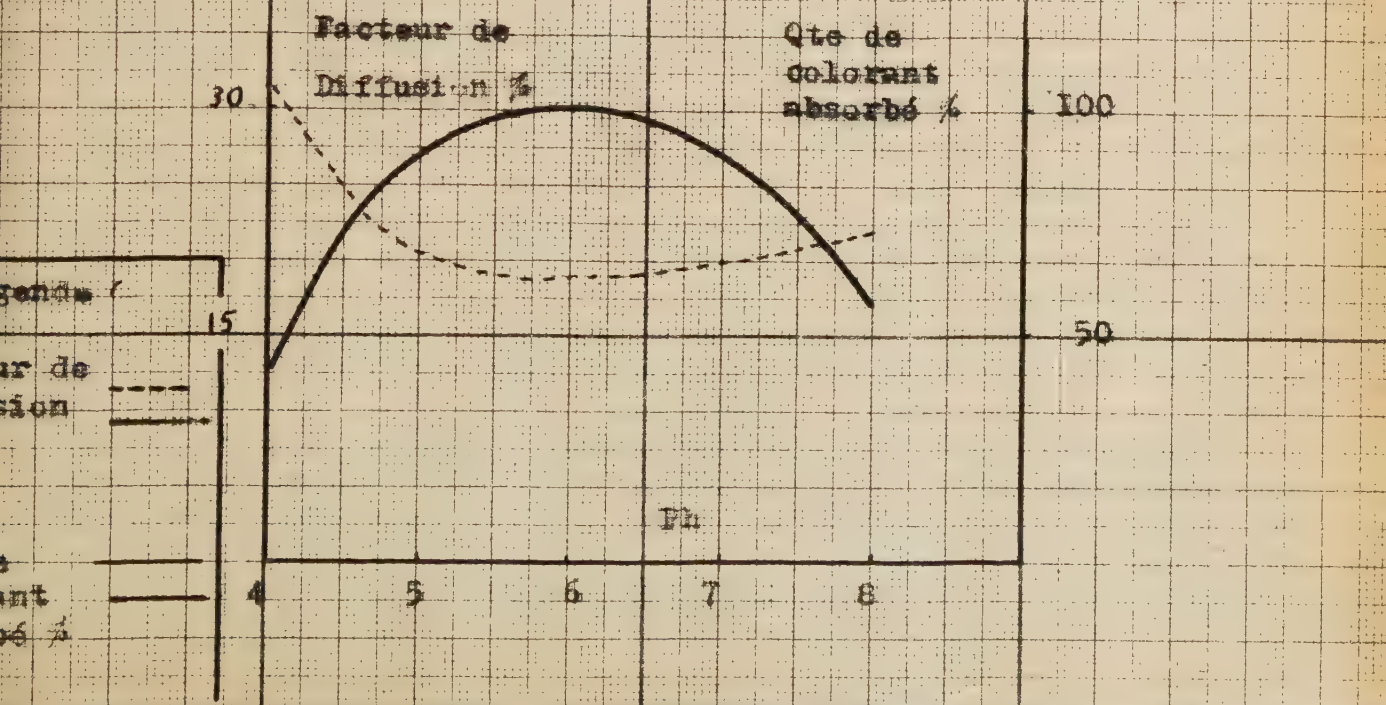
Le tissu découpé en bandes de 4 cms. de largeur, plus faciles à manipuler, et disposé dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, afin de conserver le volume du bain constant.

.../.

B I



B II



On a pris comme rapport du volume de bain au poids de la fibre, celui généralement admis de 20 : 1.

Le volume de naphtolate calculé d'après le poids de la matière sèche, ayant été disposé dans le ballon, chauffé en bain de sable, et porté à l'ébullition, tandis qu'on agite fréquemment pour favoriser l'imprégnation.

Les échantillons teints sont essorés superficiellement.

Le tissu contient, en plus du colorant absorbé par la fibre, une certaine quantité de colorant retenu par le bain lui-même, dont il est imprégné.

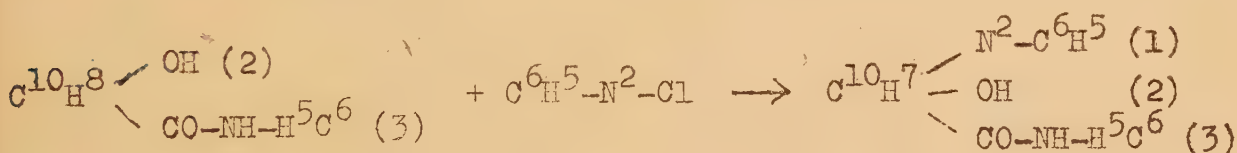
On lave alors le tissu suivant la méthode préconisée par BEAN et ROWE (4) dans une solution alcaline de chlorure de sodium purifié à 20 %. Ce sel, suivant les auteurs précités, exerce une action de resserrement des chaînes cellulosiques et s'oppose au dégorgeement du colorant ; on élimine donc par le rinçage le seul colorant non fixé par la fibre. Il importe d'utiliser une solution de sel purifié car les impuretés éventuelles d'un chlorure de sodium technique, et spécialement les sels de calcium et de magnésium précipiteraient le naphtolate à l'état de naphtolate alcalino-terreux.

o
o - o

DEVELOPPEMENT DES TEINTURES.-

Le dévelôppement a pour but d'opérer la copulation sur la fibre, du naphtol avec le composé diazoïque.

Une telle réaction se produit suivant le schéma :



On l'obtient lorsque le terme de copulation est un phénol, naphtol dans notre cas, au pH > 7-8.

Cette observation est valable pour la synthèse d'un colorant en solution. Elle ne l'est plus lorsque ce terme de copulation qui est un naphtolate de soude, dans le cas de toutes nos teintures, est adsorbé par la fibre ; il n'est plus possible d'opérer avec une solution de diazoïque à pH > 8 sous peine de transformer ce dernier en l'un ou l'autre des composés ne copulant plus avec le naphtol, soit diazotate, nitrosamine, etc...

.../.

Par contre, si on opère avec une solution de diazoïque à pH fortement acide, le naphtolate est ramené à l'état naphtol et ne copule plus.

La zone d'acidité dans laquelle il convient de travailler se situe entre pH 7,5 et 4 soit 5,5 environ. L'emploi d'une solution tampon permet d'obtenir aisément cette valeur. On utilise très généralement à cette fin, une solution d'acétate de soude et d'acide acétique.

Avec la plupart des diazoïques, la copulation en présence de cette solution est satisfaisante. Pour les bases comportant des groupements électronégatifs en particulier, l'addition de la solution tampon à la solution chlorhydrique du diazoïque, permet d'obtenir une copulation complète.

Pour les bases qui possèdent des groupements à polarités contraires, il est bon de neutraliser préalablement l'acidité par un composé tel que le carbonate de calcium par exemple, en excès.

Nous avons mesuré pour le naphthazol A copulant avec le diazoïque de la paranitraniline, le pouvoir de réflexion, dans la complémentaire de la couleur des teintures obtenues, en fonction de différents pH. La courbe présente un maximum d'absorption pour un pH situé entre 5,5 et 6. (fig. II)

o
o - o

La solution du composé diazoïque a été préparée de deux façons, suivant la solubilité du chlorhydrate de l'amine employée (5)

I - Lorsque le chlorhydrate est facilement soluble, on dissout l'amine dans l'acide chlorhydrique, en tenant compte de l'excès d'acide nécessaire, et on opère la diazotation par addition de la solution à 10 % de nitrite de sodium.

2 - Lorsque le chlorhydrate est peu soluble, on procède comme suit : la quantité calculée de nitrite nécessaire pour effectuer la diazotation est ajoutée à l'amine. On forme une pâte de ce mélange, et on le verse dans l'acide chlorhydrique dilué.

La solubilisation du diazoïque se fait alors très rapidement.

La température de diazotation est 0 à 5° C. pour les amines ne possédant pas de groupements électronégatifs stabilisant le diazoïque, et 10/15° pour les autres.

.../.

Le temps de diazotation est de 20/30 minutes.

On vérifie, au cours de cette opération, l'acidité du milieu et la présence d'un excès de nitrite de soude, respectivement par le papier au rouge congo et le papier amido-ioduré.

En fin de diazotation, la solution doit toujours contenir un excès de nitrite.

La quantité théorique d'acide chlorhydrique nécessaire pour la diazotation est de 2 molécules par molécule d'amine ; pratiquement on travaille avec 2,5 molécules d'acide. Cette quantité est nécessaire pour maintenir la stabilité du chlorure de diazonium et diminuer les risques de formation des produits de décomposition, ou de transformation à l'état de phénols ou de diazotates.

Après la diazotation, on procède à la neutralisation de l'acide chlorhydrique, pour rendre la solution apte à la copulation. On ajoute alors la solution tampon.

On plonge rapidement l'échantillon pour éviter les irrégularités d'imprégnation, tandis qu'on agite fortement la solution.

On laisse 20 minutes en contact, pour obtenir une pénétration complète en profondeur, et une régularité suffisante de concentration sur tout l'échantillon.

o
o - o

Après la diazotation, le traitement de la fibre n'est pas terminé, car la solidité de la teinture est fonction des traitements subséquents, dont l'influence est grande suivant certains auteurs, sur la solidité des teintures, et en particulier, sur la solidité à la lumière.

KAISER (6) HALLER et RUPERTI (7), ont montré qu'un traitement aux savons alcalins provoquait une migration du colorant, tant vers l'intérieur que vers l'extérieur de la fibre avec recristallise, en des formes bien déterminées, propres à chaque colorant. Ce serait là l'explication du chromotropisme que l'on observe après traitement alcalin.

BEAN et ROWE ont examiné la forme cristalline de ces pigments. Pour certains, la cristallisation se fait en longues aiguilles, passant facilement dans le lumen, tandis que pour d'autres, on observe des aggrégats de forme indéterminée.

.../.

Ces phénomènes paraissent complexes, et aucune étude n'a été entreprise sur la relation entre le pouvoir d'aggrégation et la constitution des colorants naphthols.

L'augmentation de solidité à la lumière après traitement alcalin serait due, d'après KAYSER, à la protection offerte par la membrane externe de la fibre aux particules de colorant aggrégés dans le lumen ou à sa périphérie.

Cette assertion est réfutée par BEAN et ROWE qui donnent pour cause de la solidité améliorée, la diminution de la surface offerte au rayonnement par le pigment. Quoiqu'il en soit on voit que si l'on fait subir aux échantillons un savonnage subséquent, on introduit dans la mesure de la solidité un nouveau facteur.

C'est pourquoi, bien que ce traitement soit employé dans la pratique, nous avons préféré, pour ne pas compliquer les appréciations, effectuer simplement les traitements suivants :

- Après diazotation, les teintures sont soigneusement rincées à l'eau froide. Puis on fait un lavage à l'acide chlorhydrique dilué pour éliminer toute trace de diazoïque pouvant encore adhérer à la fibre.

- Le tissu est ensuite plongé dans une solution à 10 grs. par litre de carbonate de soude, à froid, dans le but d'éliminer les phénols, résultant de la décomposition du diazoïque, s'ils existent.

Le rinçage est poursuivi, jusqu'à disparition de la teinte jaune, caractéristique des phénols alcalins.

Le tissu est alors rincé jusqu'à neutralité et laissé 24 heures dans l'eau froide, en agitant de temps à autre.

Les microphotographies de ROWE (4) montrent en effet qu'il faut un certain temps de traitement subséquent pour l'élimination du pigment non fixé.

Après un long rinçage, nous obtenons des teintures satisfaisantes pour nos essais ultérieurs de dégradation.

3°/ PREPARATION DES PIGMENTS

Nous avons effectué la synthèse des colorants de la façon suivante :

Les solutions de naphtolate et de diazoïque sont préparées séparément.

La solution de naphtolate est versée dans la solution diazoïque non tamponée, en agitant constamment pour favoriser la précipitation rapide du pigment ; le précipité se rassemble à la surface, sous forme floconneuse. En fin d'opération, la solution doit contenir un excès de composé diazoïque, pour éviter la précipitation du naphtol.

On filtre rapidement sur BUCHNER, et lave à l'eau acidulée jusqu'à disparition de toute trace de composé diazoïque ; le précipité est séché sous vide.

On n'éprouve aucune difficulté pour la filtration de la plupart de ces pigments, à l'exception de ceux qui résultent de la copulation des diazoïques non stabilisés par des groupements électronégatifs. On doit, pour ces derniers, laver le précipité à l'eau glacée, en vue d'éviter la formation de phénols dont la couleur gênerait les mesures colorimétriques.

On procède ensuite, à la recristallisation.

Le solvant utilisé est l'acide acétique glacial ; la dissolution du pigment ne demande que quelques minutes, si l'on maintient l'ébullition. On opère, en général, deux cristallisations.

Pour les pigments susceptibles de contenir des traces de phénols, comme impureté, on procède à une cristallisation supplémentaire.

On lave les cristaux à l'eau distillée, et on porte en exsiccateur.

On vérifie la pureté des pigments, par la mesure de leur point de fusion.

ROWE et LEVIN (8), ainsi que KOCH et MILLIGAN (9), ont mesuré les points de fusion de quelques-uns de ces composés.

Nous consignerons dans le tableau ci-dessous, les valeurs obtenues par ces auteurs et par nous-mêmes.

.../.

TABLEAU I

Nom de la base copu- lée sur le naphthazol A	ROWE et LEVIN	KOCH et MILLIGAN	Point de fusion ob- tenu.	
Aniline	237° C.	245 - 6° C.	223 - 4°	X
Ortho toluidine . . .	220° C.	222 - 3° C.	218 - 9°	
Para " . . .	225° C.	230 - 2° C.	226 - 7°	
Méta " . . .	221°	220 - 1° C.	214 - 15°	X
Ortho anisidine . . .	229°	239 - 41°	234 - 5°	
Para " / . . .	213°	210 - 12°	211 - 12°	
Ortho chloraniline. .	241°	245 - 7°	237 - 8°	X+
Para " / . . .	249°	251 - 3°	252 - 3°	
Méta " . . .	...	256 - 8°	246	X
Ortho nitraniline . .	279°	283 - 5°	299° - 80°	
Para " . . .	290°	285 - 7°	295°	
Méta " . . .	271°	270 - 1°	266° - 7°	
α Naphtylamine . . .	270°	276 - 8°	268°	
β " . . .	211°	244 - 6°	218 - 20°	

X Les composés signalés par un astérisme, conservent les valeurs indiquées dans le tableau, après plusieurs cristallisations supplémentaires.

Nous avons déterminé les points de fusion, au Bloc Maquenne, en raison de leurs températures élevées.

4°/ EXAMEN SPECTROPHOTOMETRIQUE DES COLORANTS

Le travail que nous avons entrepris repose essentiellement sur des mesures colorimétriques. Il était indispensable de préciser la région spectrale la plus favorable à ces mesures.

Le problème préliminaire se posait donc pour nous, de déterminer par examen spectrophotométrique, les courbes d'absorption dans le spectre visible des divers colorants que nous nous sommes proposé d'étudier.

o
o - o

On sait que la couleur d'une solution ou d'un pigment sur support opaque peut être analysée au moyen d'un spectrophotomètre, et représentée par sa courbe de transmission s'il s'agit d'une solution, ou par sa courbe de diffusion s'il s'agit d'un pigment sur support ; la mesure étant effectuée dans toute l'étendue du spectre visible.

Ne disposant pas de spectrophotomètre de diffusion monochromatique, type d'appareil d'ailleurs actuellement peu répandu, qu'il s'agisse du spectrophotomètre de HARDY (10) ou de celui plus récent de GILLOD et BOUTRY (11), nous n'avons pas pu effectuer de mesures spectrophotométriques sur pigment.

Nous avons donc déterminé les intensités de transmission des solutions de colorants. Le solvant utilisé est l'acide acétique glacial, soigneusement distillé. Ce solvant s'est révélé satisfaisant et nous l'avons utilisé pour toutes les mesures colorimétriques effectuées au cours de ce travail.

Nous nous sommes servis du spectrophotomètre visuel de YVON

En opérant avec cet appareil dont le système de mesure est un photomètre à flux dirigé, du type conçu par GOUY et Lord RAYLEIGH, il nous a été possible de mesurer des intensités, soit extrêmement faibles, soit très élevées.

Un système dispersif permet, d'autre part, de travailler avec des bandes de radiations très étroites. La mesure de l'intensité de transmission est assurée par un dispositif assez simple. Le flux lumineux est divisé en deux faisceaux ; l'un d'entre eux traverse la cuve contenant le liquide coloré, l'autre traverse un système polarisant qui permet de l'affaiblir jusqu'à une intensité égale à celle du premier.

.../.

FIGURE I

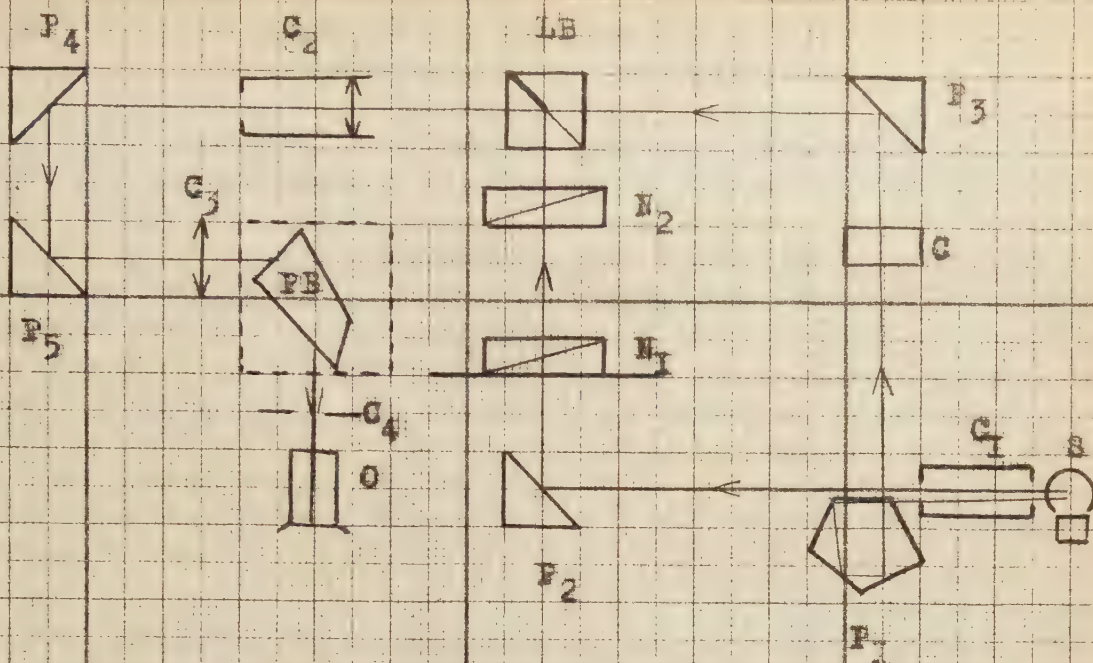
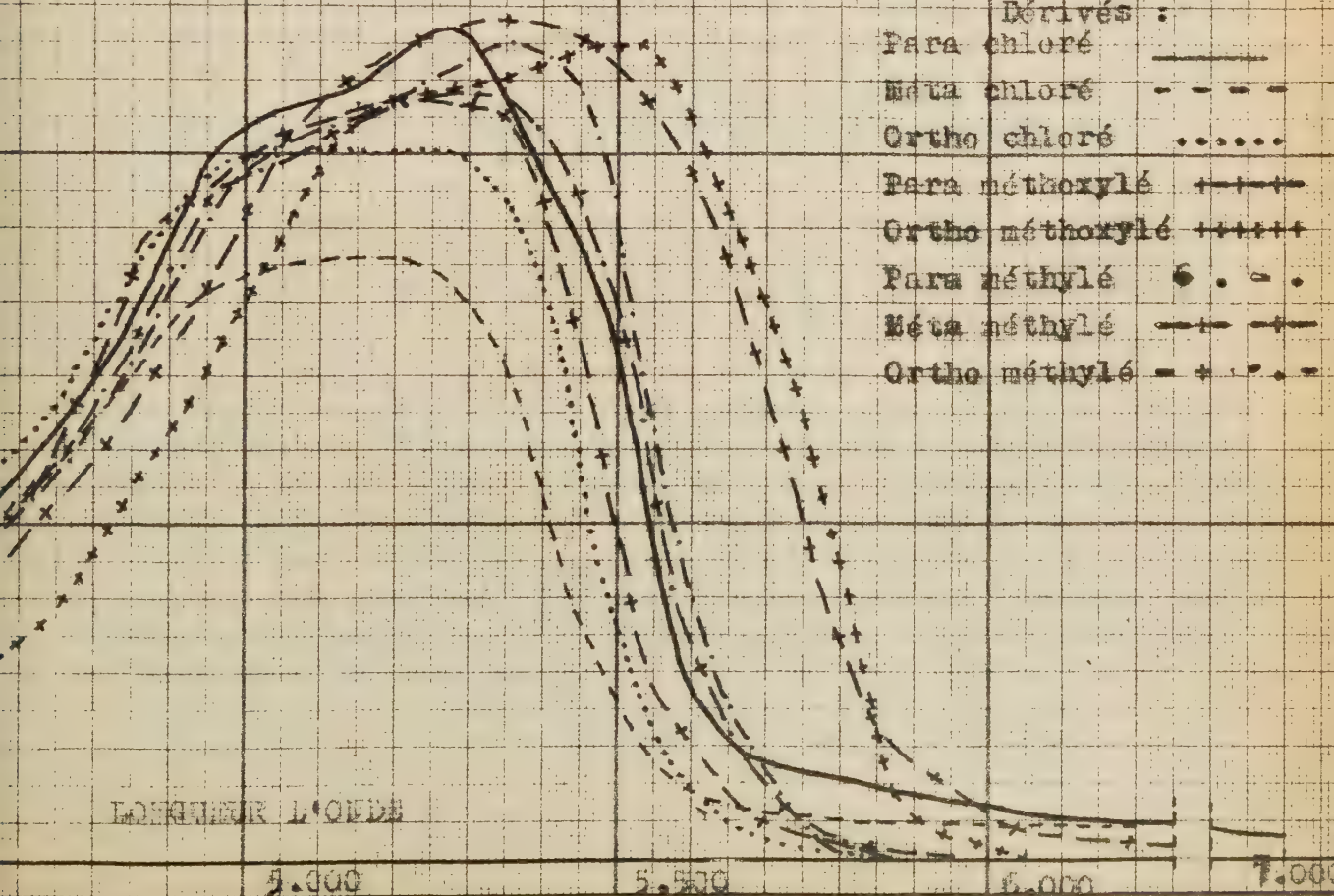


FIGURE II



Le schéma (fig. I) fera comprendre le montage des différentes parties de l'appareil que nous allons décrire très brièvement ci-après.

- Une lampe à arc à électrodes de tungstène S, enfermée dans une enveloppe de verre remplie d'un gaz inerte et d'une gouttelette de mercure destinée à faciliter l'étalonnage de l'appareil.

- Un objectif collimateur C_1 dont le foyer coïncide avec l'arc émis par la source.

Le flux lumineux, issu de la source après traversée de C_1 est séparé en 2 faisceaux. L'un d'eux suit un trajet rectiligne, tandis que l'autre est intercepté par un prisme pentagonal P_1 .

Le premier faisceau, après s'être réfléchi sur le prisme P_2 , traverse le prisme de Glazebrook (polariseur N_1). Celui-ci peut effectuer une rotation autour de son axe. Cette rotation est obtenue par l'intermédiaire d'un bouton moulé, agissant sur un secteur gradué en degrés solidaire du Glazebrook. Un vernier permet la lecture de la graduation du secteur, à une minute près.

Le faisceau traverse ensuite un deuxième Glazebrook fixe, (ou analyseur N_2) et vient se refléter sur la face argentée d'un cube de LUMMER et BRODHUN LB. Le deuxième faisceau, à sa sortie du collimateur, se réfléchit sur le prisme pentagonal P_1 , est envoyé à angle droit au premier, et traverse la cuve C contenant le liquide à étudier. Il se réfléchit ensuite sur le prisme P_3 et traverse le cube de LUMMER et BRODHUN. Il rejoint alors le trajet du premier faisceau.

L'ensemble des deux faisceaux réunis, passe par l'objectif C_2 . L'image de la source se forme dans le plan du diaphragme de C_2 , c'est-à-dire au foyer de son objectif. Le faisceau traverse ensuite les prismes P_4 et P_5 et va se réfracter à travers le système dispersif.

Celui-ci est composé d'un prisme de BROCCA PB, à déviation constante. Il est précédé d'un objectif collimateur C_3 ayant son foyer sur C_2 . La déviation du prisme est obtenue à l'aide d'un mécanisme qui est relié, de plus, à un cadran circulaire qui figure les longueurs d'onde.

On fait varier les longueurs d'ondes sur le diaphragme de sortie C_4 et on observe par l'oculaire O la juxtaposition des deux faisceaux monochromatiques.

Le réglage de l'appareil, avant les mesures, est effectué de la façon suivante : le cercle gradué solidaire du polariseur est mis au zéro lorsque l'on vérifie avec exactitude le croisement à 90° des sections principales des deux glazebrooks correspondant à l'extinction complète du faisceau traversant le système optique ainsi constitué. On étalonne, ensuite, le cadran de longueur d'onde sur une des raies du mercure. Le réglage étant effectué, on procède alors aux mesures. Le principe est le suivant :

On diminue par rotation du polariseur l'intensité du flux lumineux non absorbé, jusqu'à obtenir égalité avec l'autre faisceau.

- soit θ , l'angle dont il faut faire tourner le glazebrook pour obtenir cette égalité.
- L'expression $\frac{I}{T} = \frac{1}{\sin^2 \theta}$ permet de définir l'opacité.
- T = transmission
- La densité optique sera donc :

$$D = \log. \frac{1}{\sin^2 \theta}$$

$$\text{ou encore : } D = \text{Colog } \sin^2 \theta = 2 \text{ colog Sin } \theta$$

Il est possible de déduire la valeur du facteur d'extinction moléculaire du colorant considéré, par un calcul basé sur l'application des lois de LAMBERT et BERR, que nous aurons l'occasion d'énoncer et de développer au cours de l'exposé du présent travail.

Nous donnerons quelques renseignements pratiques sur la façon dont nous avons effectué les mesures.

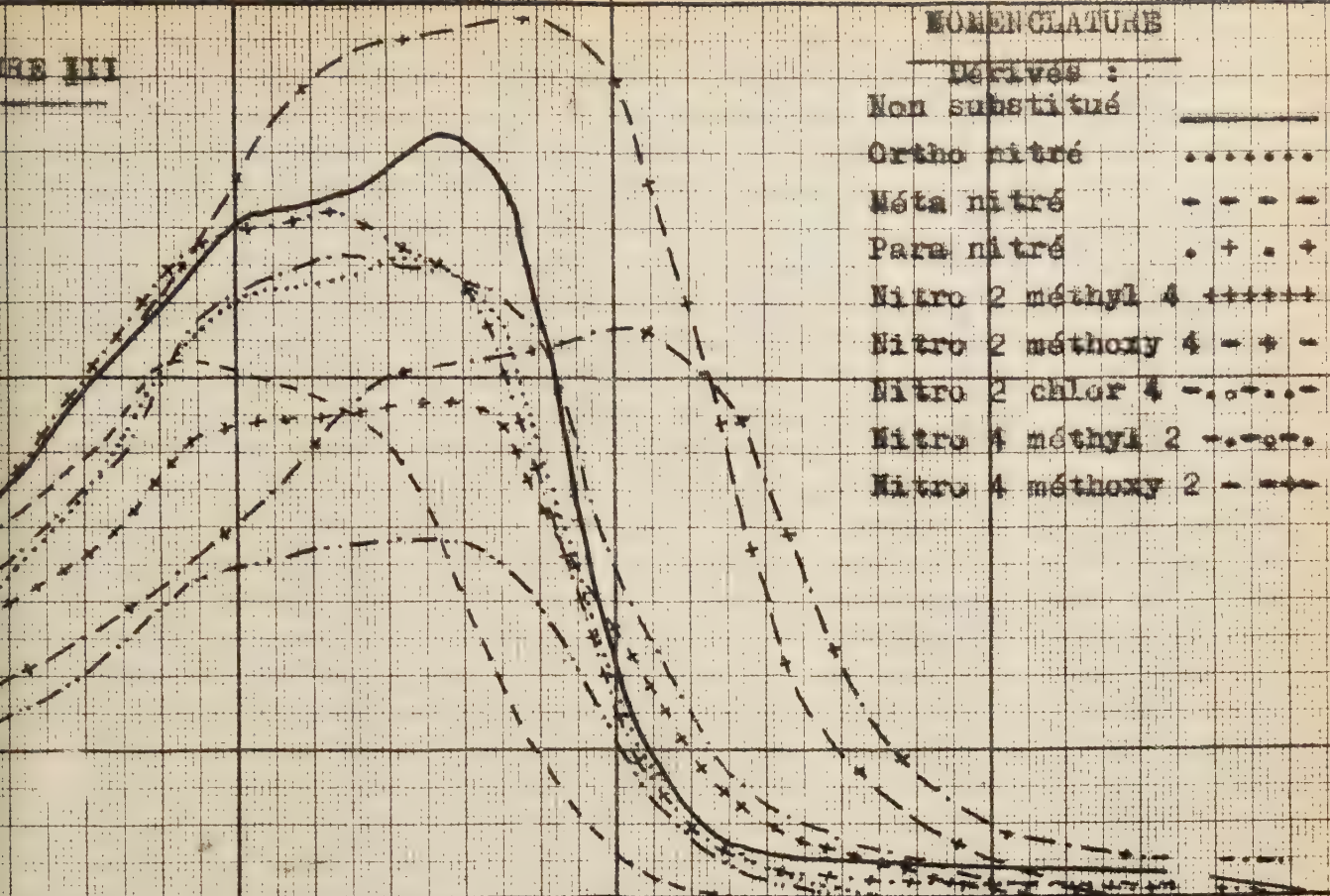
Le colorant placé sur une pellicule de triacétate de cellulose parfaitement lisse, est pesé sur une balance très sensible donnant le 1/1000 de mgr. Les prélèvements sont de l'ordre de 19,5 à 21 mgrs. On effectue ensuite la dissolution du colorant dans 1000 cm³ d'acide acétique, et les différentes mesures optiques.

Nous donnons à titre d'exemple, le tableau récapitulatif des mesures effectuées sur le colorant suivant :

Colorant :  N = N $\longrightarrow$ Naphtazol A

Concentration : 0,020 gr/l.

URE III

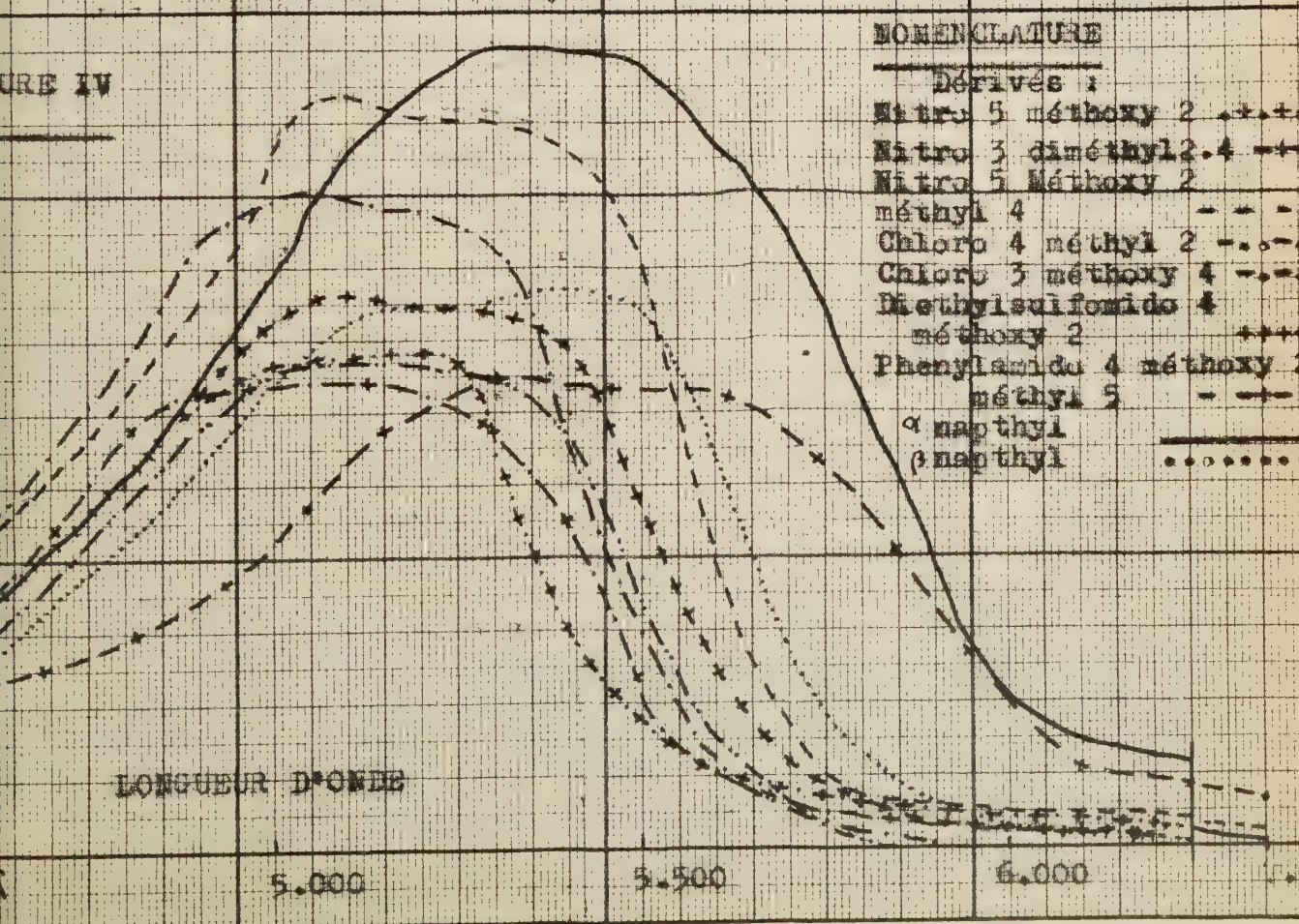


NOMENCLATURE

Dérivés :

Non substitué	_____
Ortho nitré	
Méta nitré	- - - -
Para nitré	. + . +
Nitro 2 méthyl 4	+++++
Nitro 2 méthoxy 4	- + -
Nitro 2 chlor 4	-
Nitro 4 méthyl 2	-
Nitro 4 méthoxy 2	-

URE IV



NOMENCLATURE

Dérivés :

Nitro 5 méthoxy 2	. + . +
Nitro 3 diméthyl 2.4	- +
Nitro 5 Méthoxy 2	
méthyl 4	- - -
Chloro 4 méthyl 2	-
Chloro 3 méthoxy 4	-
Diéthylsulfonide 4	
méthoxy 2	++++
Phénylamide 4 méthoxy 2	
méthyl 5	- + -
α naphthyl	_____
β naphthyl	

LONGUEUR D'ONDE

5.000

5.500

6.000

6.500

Longueur d'onde λ	Angles des prismes	Densité optique correspon- dante.	Densité optique de la tare.	Densité optique du colo- rant.	Facteur d'extinc- tion. $\times 10^{-4}$
4.500	21	0,89	0,42	0,47	0,86
4.600	15,50	1,13		0,71	1,30
4.700	13,45	1,25		0,83	1,52
4.800	11,20	1,41		0,99	1,82
4.900	9,05	1,60		1,18	2,17
5.000	8,20	1,68		1,26	2,31
5.100	8,05	1,70		1,28	2,35
5.200	7,20	1,79		1,37	2,52
5.220	7,20	1,79		1,37	2,52
5.250	7,20	1,79		1,37	2,52
5.300	8,00	1,71		1,29	2,37
5.350	9,30	1,56		1,14	2,09
5.400	15	1,17		0,75	1,38
5.500	27,05	0,68		0,26	0,48
5.600	32,45	0,53		0,11	0,20
5.800	35,30	0,49		0,07	0,12
6.000	35,40	0,47		0,05	0,09
6.500	34	0,50	0,45	0,05	0,09
7.000	35	0,48	0,48	0,00	0,00

Les graphiques II à 4 donnent les courbes du facteur d'extinction en fonction de la longueur d'onde, dans l'étendue du spectre visible, soit de 4.500 à 7.000 pour les solutions des colorants qui font l'objet de notre étude.

o
o - o

CONCLUSION

Tous les colorants étudiés montrent en général une bande d'absorption très large qui s'étend jusqu'aux U.V. proches. La partie située du côté des grandes longueurs d'ondes est caractérisée par une pente plus abrupte. Cette forme de courbe est caractéristique de cette classe de colorants azoïques. En effet, les courbes données par BRODE (12), FOSTER (13), BURRAVOY (14), et quelques autres auteurs, pour des dérivés de l'Azobenzène, de l'Azo-naphtalène, présentent les mêmes particularités.

Il convient de remarquer également, que l'on n'observe pas de courbure très prononcée au maximum d'absorption. L'allure de ces courbes est analogue à celle des courbes obtenues par mesure du facteur de diffusion des teintures, sur Photocolorimètre T.C.B.

Cette observation est valable pour autant qu'on puisse comparer les courbes obtenues à l'aide du spectrophotomètre travaillant sur des bandes très étroites, et celles déterminées par mesure sur photocolorimètre à filtre.

La figure V met en évidence les relations qui existent entre la transmission des solutions et la diffusion des teintures pour le colorant.



Ces études spectrophotométriques nous ont permis, de déterminer la région spectrale la plus favorable aux mesures colorimétriques.

Ces mesures colorimétriques seront effectuées avec un spectrophotomètre à filtres transmettant des bandes de radiations assez larges. Elles devront donc être faites dans la zone d'absorption. La valeur élevée du facteur d'extinction de cette zone accuse au maximum les différences de transmission, en fonction de la concentration.

Ces mesures seront effectuées avec un filtre ayant son maximum de transmission vers $5.000 \text{ \AA}$, l'absorption de tous les colorants étudiés étant élevée dans cette zone de longueurs d'ondes.

La largeur de la bande d'absorption des colorants de la série étudiée augmentera d'ailleurs la précision de la mesure effectuée dans ces conditions.

REMARQUE.-

Il résulte des travaux de BRODE (12), HARTLEY (15), et WINKEL (16) que les courbes que nous avons obtenues, résultent vraisemblablement de la superposition possible des deux isomères.

Nous avons tenté la résolution de la courbe expérimentale du dérivé orthonitré, en celle de ses deux composants éventuels.

Le graphique (fig. VI) montre les maxima des deux courbes. Ils sont nettement séparés.

.../.

On sait que diverses influences peuvent modifier la position des bandes d'absorption de colorants en solution ; nous citons : nature du solvant, état d'agrégation des colorants.

Dans notre cas, l'influence du solvant peut être mise difficilement en évidence, en raison de l'insolubilité presque totale de ces colorants dans la plupart des solvants usuels. Quant à l'état d'agrégation, il ne paraît pas être très différent, suivant la concentration du colorant, la loi de LAMBERT - BEER est convenablement vérifiée. (voir chapitre IV)

DIELTHEY et WIZINGER (17), LEWIS (18) et quelques autres, ont montré que la molécule peut être considérée comme un système dans lequel l'absorption dans l'U.V. et le visible est due à un ou plusieurs groupes d'électrons.

On sait que la valeur du coefficient d'extinction dans les domaines U.V. et visible est caractéristique de la grandeur de l'état ionoïde interne. Cet état, suivant DIELTHEY, est en relation directe avec les déplacements électroniques de la molécule. Ils correspondent au passage de l'état "normal" à l'état "activé". On admet que si l'état activé d'un système croît, les bandes sont déplacées vers les grandes longueurs d'ondes.

BURRAVOY, et ensuite LEWIS, au cours d'études portant sur des colorants de plusieurs classes, ont montré qu'une bande complexe peut être décomposée en un ensemble de bandes composantes. Ils ont mis en évidence l'existence des systèmes absorbants responsables de chacune des bandes simples. C'est le cas, par exemple, d'un mélange d'isomères. D'autres possibilités d'équilibre peuvent cependant exister ; ainsi, la formation d'un ion résultant de l'addition d'un proton à la molécule et existant simultanément avec la molécule non chargée, pourra donner naissance à un système à double bande d'absorption, chacune d'elles correspondant à l'une des deux individualités chimiques.

La présence simultanée de plusieurs systèmes absorbants peut exister dans la molécule elle-même. Ainsi, BURRAVOY a identifié des systèmes de bandes, qu'il nomme "Bandes K" situées en général dans l'U.V. Il les attribue, ainsi que LEWIS, à un système de doubles liaisons conjuguées. D'autre part, les bandes appelées "R", situées à la limite du visible et dans le visible, seraient dues aux électrons d'atomes ou de groupes d'atomes comportant des liaisons multiples.

Il existe, en général, pour les dérivés monoazoïques, une bande de chacun de ces 2 types. Il peut exister, de plus, les bandes correspondant aux anomalies que nous avons signalées.

.../.

Nous admettrons que les spectres représentés sur nos graphiques sont donc essentiellement des spectres de Bandes R.

o
o - o

Nous avons étudié l'influence de la position des substituants sur les valeurs du maximum d'absorption et du facteur d'extinction.

BRODE (12), et FOSTER (13) ont montré que les dérivés para substitués se distinguent toujours des deux isomères ortho et méta, quel que soit le substituant considéré ; son maximum d'absorption est toujours déplacé vers les grandes longueurs d'ondes, en même temps que croît la valeur du facteur d'extinction.

Les déterminations que nous avons effectuées sur la série de colorants étudiée montrent que les valeurs du maximum d'absorption du facteur d'extinction de nos colorants varient suivant les substituants, de $1,2 \times 10^4$ jusqu'à $2,91 \times 10^4$. Ces derniers chiffres correspondent à des molécules fortement chargées en groupements latéraux.

Nous donnons dans le tableau ci-après, la position des bandes et les valeurs des facteurs d'extinction des colorants étudiés.

.../.

TABLEAU

Nom du colorant	: Position du : maximum : d'absorption	: Facteur d'ex- : tinction x 10 ⁴ : moléculaire.
Dérivé non substitué	: 5230 Å	: 2,52
" ortho nitré	: 5150	: 2,18
" méta nitré	: 4900	: 1,75
" para nitré	: 5075	: 2,30
" ortho chloré	: 5075	: 2,37
" méta chloré	: 5150	: 2,06
" para chloré	: 5250	: 2,75
" ortho méthylé	: 5250	: 2,57
" méta méthylé	: 5175	: 2,57
" para méthylé	: 5300	: 2,76
" ortho méthoxylé	: 5450	: 2,74
" para méthoxylé	: 5350	: 2,84
" naphtylaminé	: 5320	: 2,76
" . naphtylaminé	: 5350	: 1,92
" chloro 4 nitro 2 Azoïque	: 5220	: 1,20
" nitro 2 méthyl 4 "	: 5250	: 1,66
" nitro 2 méthoxy 4 "	: 5460	: 1,92
" nitro 4 méthyl 2 "	: 5050	: 2,14
" nitro 4 méthoxy 2 "	: 5350	: 2,91
" chloro 4 méthyl 2 "	: 5070	: 1,72
" nitro 5 méthyl 4	: 5350	: 2,50
" méthoxy 2 "	: 5150	: 1,70
" nitro 5 méthoxy 2 "	: 5120	: 1,60
" nitro 3 diméthyl 2,4 "	: 5050	: 2,28
" chloro 3 méthoxy 4 "	: 5450	: 1,73
" benzoylamino 3	: 5100	: 1,90
" méthyl 6 méthoxy 2 "		
" diéthylsulfamido 5		
" méthoxy 2 "		

Pour les monodérivés, l'ordre d'accroissement du facteur d'extinction, est le suivant :

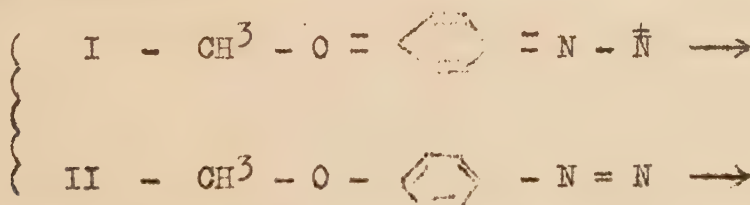
Para dérivés	: x 10 ⁴
Dérivé para nitré	2,31
" non substitué	2,52
" para méthylé	2,75
" para chloré	2,79
" para méthoxylé	2,84

Le groupement nitré mis à part, on remarquera que les autres groupements en cette position, exercent tous une action d'approfondissement de la couleur (Bathochromes).

Pour les dérivés comportant une seule substitution en les 3 positions, on voit que les courbes classées dans un ordre croissant du pouvoir d'absorption suivent l'ordre suivant :

méta dérivés,
ortho dérivés,
para dérivés.

Ce résultat peut donner lieu à une interprétation : les groupements des dérivés méta ne peuvent pas entrer dans un système impliquant des doubles liaisons conjuguées, alors que cela est possible pour les dérivés ortho et para. On aura, par exemple, pour le dérivé para méthoxylé pouvant fonctionner sous les 2 formes; les schémas suivants :



Pour les dérivés de l' α et de β naphtylamine, on constate une nette différence dans la valeur des facteurs d'extinction, et la position des deux maximums d'absorption.

	<u>x 10⁴</u>
Dérivé de β naphtylamine	1,92
Dérivé non substitué	2,52
Dérivé de l' α naphtylamine	2,76

Dans le cas des dérivés polysubstitués, par exemple, du dérivé ortho nitré, comportant l'un ou l'autre des groupements $\text{Cl} - \text{CH}_3 - \text{OCH}_3$, le déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes se fait dans l'ordre déjà indiqué. Le facteur d'extinction croît de pair avec le déplacement de la bande. Les dérivés para nitro substitués par des radicaux méthyl ou méthoxy, font ressortir plus nettement encore des différences. Pour les dérivés méta nitro substitués par un groupement méthoxy ou deux groupements méthyl, on constate peu de différence dans la grandeur des facteurs d'extinction. En ce qui concerne les autres dérivés portant plusieurs substituants, il est difficile de tirer des conclusions très nettes. On remarquera seulement que la présence de groupements tels que Cl ou NO_2 n'accroît pas notablement l'absorption des colorants qui les contiennent.

La variation dans la position des bandes d'absorption suivant les substitutions est d'environ 900 Å. Les limites extrêmes de 4.900 à 5.800 Å se trouvent situées dans une zone correspondant à la partie haute de la courbe de visibilité de GIBSON et TYNDALL. La variation de couleur en fonction de la substitution est donc en général nette pour la plupart des colorants que nous avons étudiés. Leurs teintures donnent des nuances qui vont du jaune orangé au violet.

o
o - o

REFERENCES

- 1 - HANBUCH DER ORGANISCHE CHEMIE - BEILSTEINT - 12 - 270.
- 2 - VAN DER LAAN - Rec. Trav. Chim. PAYS-BAS
12 - 96 - (1907)
- 3 - P. MOUGEOT - TEINTEX 4. 89 - (1943)
- 4 - BEAN & ROWE - J. SOC. DYERS & COL. -
45 - 67 - (1929)
- 5 - DISERENS - Neueste Fortschritte und Verfahren
in der Chemischen Technologie der
Textilfasern - Vol. I -
- 6 - KAYSER - Text. Ber. - 7 - 437 - (1926)
- 7 - HALLER & RUPERTI - Mell. Text. Ber. - 8 - 942 - (1927)
- 8 - ROWE & LEVIN - J. Soc. Dyers and Col. -
40 - 218 - (1924)
- 9 - KOCH & MILLIGAN - Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)
p. 312 - (1947)
- 0 - HARDY - J. Opt. Am. Soc. -
25 - 305 - (1935)
- 1 - GILLOD & BOUTRY - Publication n° 82 - (Extrait de
MESURES - Février-Mai - (1944)
- 2 - BRODE - J. of. Am. Chem. Soc. -
51 - (1929)
- 3 - FOSTER - J. of. Am. Chem. Soc. -
53 - 654-60 - (1931)
- 4 - BURRAVOY - J. Chem. Soc. -
1.865 - 9 - (1937)
- 5 - HARTLEY - J. Chem. Soc.
693 - 5 - (1938)
- 6 - WINKEL & SEIBERT - Ber. 74 B. - 670-5 - (1941)
- 7 - DIELTHEY - J. Prakt. Chem. -
109 - 273 - 323 - (1925)
- 8 - LEXIS & CHAVIN - Chem. Rews. - 25 - 273 - 328 - (1939)

CH A P I T R E I I I

MODE OPÉRATOIRE des ESSAIS de DEGRADATION

- A - Choix et réalisation de la source d'irradiation.
- B - Conditions et dispositifs d'insolation et d'irradiation.

TABLÉAU I

:	:	:
: Lumière diffusée par le ciel	: 10 / 20 %	:
: Rayonnement solaire à la surface	:	:
: de la terre	: 90 - 80	:
: ce dernier se répartissant de la	:	:
: façon suivante :	:	:
: dans l'U.V. :	3 %	:
: dans le visible :	43 %	:
: dans l'I.R. :	54 %	:
:	:	:

La lecture des valeurs consignées dans le tableau ci-dessus, suggère la complexité du rayonnement solaire, qui réunit à la fois, outre les radiations du visible, les propriétés photochimiques particulièrement actives des courtes longueurs d'ondes et les propriétés calorifiques de l'infra-rouge.

o
o - o

COMPARAISON DES DIVERSES SOURCES.

Les sources lumineuses qui peuvent être employées pour des essais d'irradiation artificielle, appartiennent à deux classes :

- ou bien la distribution spectrale de ces sources correspond à un spectre de raies,
- ou bien leur intensité dans le spectre est déterminée par les lois du corps noir.

La plus employée des lampes de la première classe, est la lampe de mercure.

Parmi les lampes du deuxième type, il faut citer les lampes à filament incandescent, et les lampes à arc au carbone.

Les premières ne sont pas appropriées à l'étude des dégradations, parce que leur température de couleur trop peu élevée, soit environ 2.700 à 2.900° C. Le tableau suivant donne le pourcentage d'énergie irradiée dans les diverses régions du spectre, pour le rayonnement du corps noir à diverses températures par comparaison au rayonnement solaire.

.../.

TABIEAU II

Région spectrale	Lumière solaire	to du corps noir		
		3000° K	4000° K	5000° K
U.V. total	3 %	0,2 %	2 %	7 %
visible 4000 / 7000	43 %	9,0 %	20 %	31 %
I.R. 7000	54 %	90,8 %	78 %	62 %

Il permet de constater la pauvreté relative de ces lampes en rayonnement ultra-violet, et leur richesse en infra-rouge.

La lampe à arc, équipée soit d'électrodes au carbone simple, soit d'électrodes de charbon minéralisé, a été largement utilisée pour l'étude de la dégradation des colorants à la lumière et a donné, en général, des résultats intéressants par comparaison à ceux des essais à la lumière solaire.

Le carbone, thermiquement le plus réfractaire des corps, bout à 4.000° K.

Si l'on se réfère au tableau II, on constate que la source qui présente le plus d'analogie avec la lumière solaire est celle d'un corps noir porté à température de 5.000° K.

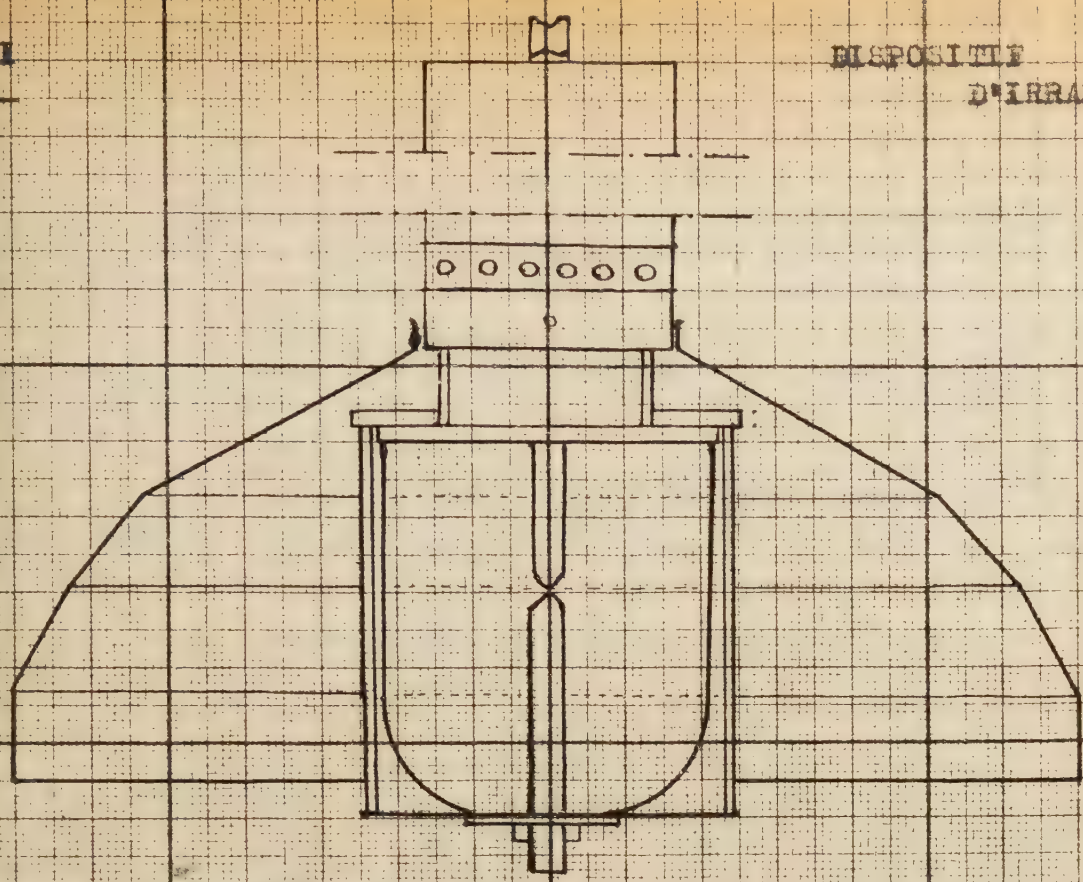
Cette source n'émet pas le rayonnement entier du corps noir. Il est déséquilibré dans la région de l'ultra-violet où viennent s'ajouter les bandes de Swann, dues à la présence du cyanogène, formé dans le voisinage de l'arc, tandis que l'intensité de la partie du jaune vert est diminuée du fait de son absorption par la flamme de l'arc.

Un tel arc, malgré ses imperfections, possède un rayonnement qui peut servir à l'insolation artificielle des couleurs.

Deux améliorations ont été apportées à ce type d'arc, par l'emploi de charbons minéralisés d'une part, et par l'utilisation de densités de courant élevées d'autre part.

E I

DISPOSITIF D'IRRADIATION



E II

500

Microwatts
par cm² à
1 mètre

SPECTRES D'EMISSION DE L'ARC A ELECTRODES MINERALISEES AUX TERRES RARES

400

300

200

100

I

II

LEGENDE

I - 60 Amp. 30 Volts
II - 30 Amp. 30 Volts

LONGUEUR D'ONDE

2.000

3.000

4.000

5.000

6.000

7.000

La minéralisation du carbone par introduction dans le cœur de l'électrode d'un mélange de sels ou d'oxydes métalliques, permet l'addition de radiations, au spectre continu du carbone.

L'addition de telles substances, possédant une émission sélective, permet d'accroître le rendement lumineux dans le spectre visible, et enrichit, en raies, la région ultra-violettes (fig II)

On peut, par le choix des métaux, et spécialement des terres rares, modifier la couleur de l'arc, et obtenir ainsi une correction du rayonnement qui le rapproche de celui du spectre solaire, en équilibrant la région ultra-violettes (3).

Ces raies constituent une sorte de fond discontinu, sur lequel se superpose le spectre de l'arc, et diminuent le déséquilibre propre à ce genre de lumière, et dû aux bandes de Swann.

L'utilisation de densités élevées de courant, confuguée avec la minéralisation, contribue elle aussi à l'amélioration du spectre. Il a en effet été démontré que les hautes densités de courant permettent de maintenir la vapeur de carbone, dans le cratère de l'arc, à 1000° K au-dessus du point d'ébullition, soit 5.000° K environ, (EFFET BECK), (4). Il convient cependant de diminuer par un filtre de verre de transmission connue, l'intensité d'émission de la région ultra-violettes.

Nous n'avons pas la possibilité d'utiliser des courants d'intensité élevée. D'ailleurs, de hautes densités de courant continu nous auraient donné des puissances hors de proportion avec la grandeur de l'irradiation recherchée.

Nous nous sommes donc arrêtés au dispositif suivant :

arc avec électrodes aux terres rares n° 810, de la Société CARBONE LORRAINE. d'intensité moyenne, soit 30 ampères sous 110 volts, 70 % de la tension étant utilisée aux bornes de la lampe ; le reste est dissipé dans une résistance appropriée. La lampe fonctionne avec les charbons disposés verticalement, l'électrode positive située au-dessus de l'électrode négative.

Nous avons utilisé le système réflecteur du Professeur PECH. C'est un appareil utilisé en chirurgie pour obtenir une répartition homogène de la lumière concentrée sur le champ opératoire.

Un tel appareil est constitué par un système de trois troncs de cône, la base de l'un étant accolée au sommet de l'autre, (fig. I), leurs génératrices font entre eux des angles tels que les nappes émises se recouvrent sur le plan d'irradiation.

Dans ces conditions, on possède un cercle de 50 cms. de diamètre environ de grande intensité, comportant à la fois le rayonnement direct et le rayonnement réfléchi.

Ce réflecteur, habituellement en aluminium lorsqu'il est employé avec des lampes à incandescence, a été construit pour nous, en cuivre chromé intérieurement, à cause du rayonnement important de chaleur dissipé par l'arc. Le pouvoir réflecteur moyen du chrome poli peut être estimé à 70 % dans le spectre U.V. long, et le spectre visible (4).

On n'obtient pas avec un tel appareil, un faisceau de radiations absolument parallèles, la solution optique de ce problème eut été évidemment le miroir parabolique. Des essais effectués avec un lux-mètre photoélectrique, ainsi que par la méthode au papier photosensible, (papier au citrate d'argent, ozalid), ont cependant montré peu de différence d'intensité d'éclairement d'un endroit à l'autre de la plage irradiée.

o
o - o

Ces appareils présentent l'intérêt de fournir un moyen de reproduction des conditions d'insolation. Néanmoins, pour des teintures de couleur différente, donc absorbant dans les régions du spectre différentes, les résultats peuvent être difficilement reliés entre eux avec une précision suffisante.

REIN (9) a proposé, pour suivre la dégradation des teintures insolées, des échantillons teints à base de colorants sélectionnés qui serviront de témoins de dégradation. Il a étudié le comportement de nombreuses teintures exposées à la lumière, à des altitudes et sous des latitudes différentes ; il a retenu 8 de ces teintures dont la résistance va croissant de 1 à 8.

Des gammes similaires ont été mises au point en FRANCE par "FRANCOLOR", et dans les pays anglo-saxons.

Nous avons, pour nos essais, utilisé les échantillons témoins de FRANCOLOR.

Ces échantillons ont été insolés à un nombre de lux-heures croissant de 1.000.000 à 4.000.000. sur l'Insolamètre TOUSSAINT-PINTE, et leur dégradation a été mesurée au photocolorimètre TOUSSAINT.

Ces types qui accompagnaient nos teintures en exposition nous ont permis de définir la grandeur de l'insolation en se rapportant à la courbe d'étalonnage établie sur l'insolamètre TOUSSAINT - PINTE.

o
o - o

IRRADIATION SOUS LUMIERE ARTIFICIELLE.

Elles ont été effectuées sous lumière d'arc à l'aide de l'appareil déjà décrit.

Pour l'étude de l'influence des divers facteurs agissant avec la lumière sur les colorants, nous avons utilisé le matériel accessoire-support que nous décrivons ci-après.

Ce sont, d'une part, des cellules en verre pyrex, dans lesquelles il nous a été possible d'entretenir un vide assez poussé ou des atmosphères gazeuses à différentes pressions.

Ce sont, d'autre part, des cellules en bronze, à couvercle en verre.

.../.

RE III

CELLULE EN VERRE UTILISEE POUR
L'ILLUMINATION A L'ARC

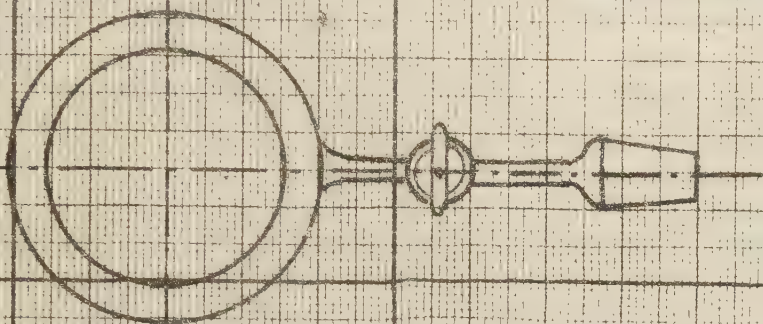
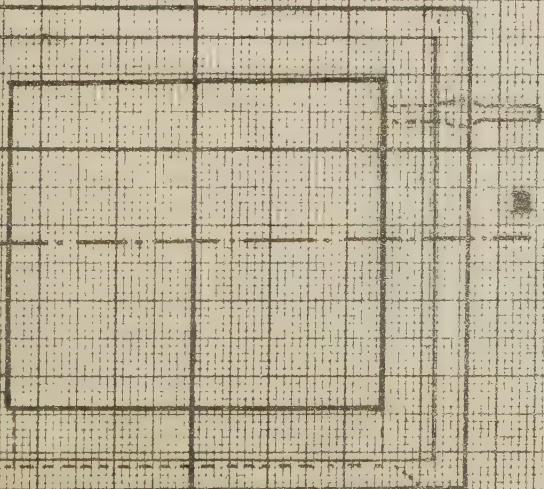
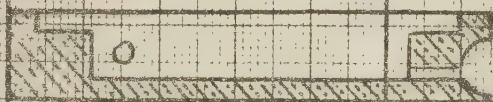


FIGURE IV

CELLULE EN BRONZE

Coupe AB



1/ - Les cellules de verre, (fig. III) ont 85 m/m de diamètre et 50 m/m de profondeur ; elles sont de forme cylindrique et munies d'un bord rodé, d'un ajustage latéral à robinet, terminé par un rodage cylindrique qui permet de les relier à la source de vide. Des disques de verre de 2 m/m d'épaisseur qui servent de couvercle, sont appliqués sur le bord rodé à l'aide de serre-joints. L'étanchéité est assurée au moyen d'une graisse à vide épaisse (type B.G.3 de la C.G.R.). Ces cellules nous ont donné toute satisfaction au point de vue du maintien de la pression du gaz introduit. Nous possédons une quantité suffisante de ces disques de même qualité de verre, pour que toutes les expositions soient faites dans les mêmes conditions.

2/ - Les dimensions des cellules de bronze (fig. IV) sont de 55 x 95 m/m ; elles sont perforées de deux ouvertures cylindriques. Un bord en creux permet d'encastrer une plaque de verre scellée à la piscine. Les ajustages aboutissant aux ouvertures cylindriques sont également scellés à la piscine. Une large ouverture latérale permet l'introduction du support des échantillons. Ces cellules sont enduites d'un vernis, le bronze pouvant être poreux. Ces cellules ont été utilisées pour l'étude de l'action de l'oxygène et de l'air sec, le gaz passant en marche continue dans les cellules reliées entre elles par des joints de caoutchouc.

o
o - o

Les échantillons disposés dans les cellules de verre sont montés sur la partie évidée d'un petit cadre carré d'aluminium de 40 x 40 m/m, de manière à ce qu'il n'y ait pas de lumière réfléchie sur le tissu par le métal. Les tissus sont tendus sur les bords de ce cadre par des pinces. On obtient ainsi une irradiation sur une surface de 9 cms² d'échantillon, suffisante pour l'examen au photocolorimètre T.C.B. Le support est maintenu contre le support de la cellule par un ressort à larges spires.

Les cellules sont montées sur des supports à bras métalliques qui les maintiennent en position horizontale et à même distance du cratère de l'arc. (fig. V)

La plaque support des cellules en bronze, est un cadre de laiton de 60 m/m x 60 m/m, recouverte de papier noir. Il permet de disposer deux échantillons.

La fente latérale qui sert à l'introduction des tissus était ensuite obturée à la piscine, après quoi on vérifiait l'étanchéité des cellules.

.../.

FIGURE V

MONTAGE DE LA CELLULE SUR SON SUPPORT

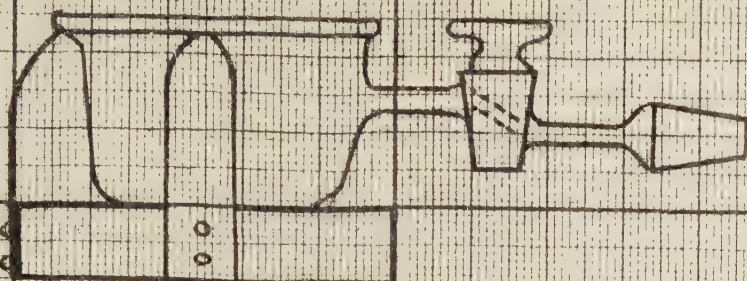
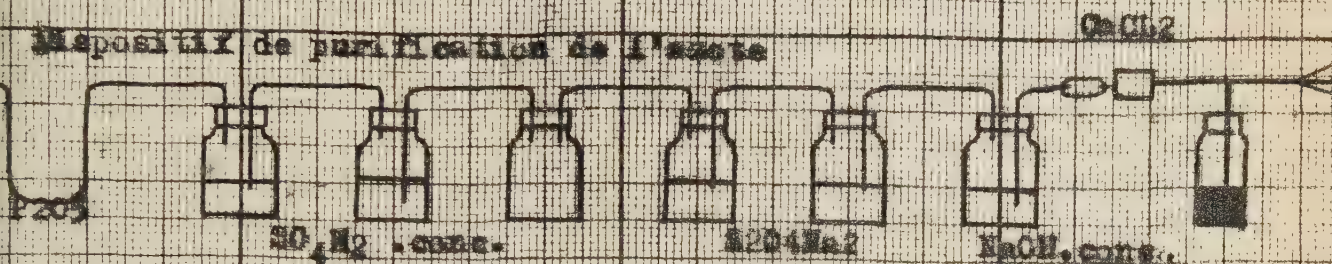
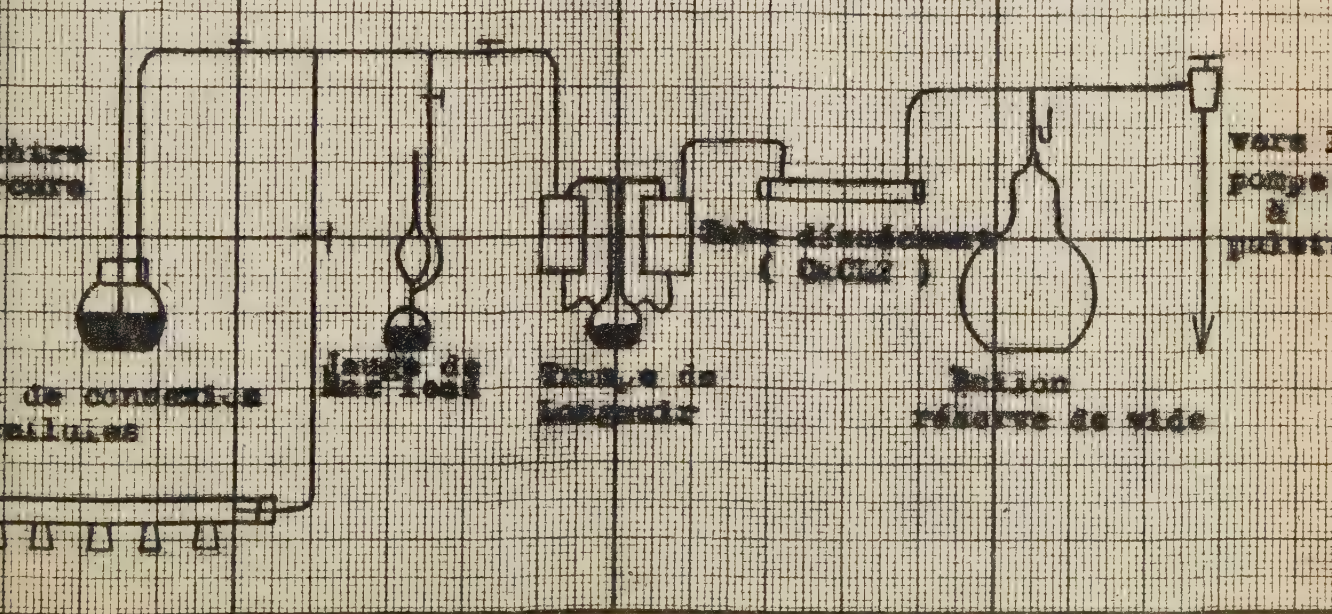


FIGURE VI

Dispositif de purification de l'acide



Dispositif de purification de l'oxygène



En vue d'obtenir une égalité de flux sur les teintures, les cellules étaient disposées en couronne, sur un plateau de bois.

Deux ventilateurs étaient nécessaires pour refroidir l'air sur la plage d'irradiation.

La température de nos essais a été de $30^{\circ} \pm 5^{\circ}$. La distance des échantillons au réflecteur était de 35 cms.

o
o - o

DISPOSITIF DE PURIFICATION ET INTRODUCTION DES GAZ.

L'appareillage utilisé pour la purification et l'introduction des gaz dans les cellules, ainsi que l'obtention du vide plus ou moins poussé, comporte : une rampe de verre munie de 6 robinets, s'appliquant sur ceux qui sont disposés à l'extrémité des cellules en verre, précédemment décrites. (fig. VI)

Cette rampe est reliée à deux tubulures fermées par des robinets servant à l'arrivée des gaz. Une troisième tubulure fait communiquer cette rampe avec l'appareil producteur de vide.

La purification de l'azote comporte l'agencement suivant : une soupape à mercure par laquelle pénètre le gaz, un tube à chlorure de calcium pour le dessécher, un dispositif de dépoussiérage constitué de laine de verre. Le gaz passe ensuite dans un laveur à soude concentrée pour le débarrasser du gaz carbonique et dans deux flacons contenant une solution d'hydrosulfite de soude, dans le but d'éliminer les traces éventuelles d'oxygène. Pour achever la dessiccation, on le fait barbotter dans deux flacons d'acide sulfurique concentré et dans un tube de 20 cms. contenant de l'anhydride phosphorique.

L'oxygène est purifié par passage dans une solution de soude, et séché de la même façon.

o
o - o

FONCTIONNEMENT DE L'APPAREIL.

Cet appareil est constitué lui-même par une pompe à palette donnant un vide de 1 m/m environ, suivie d'un tube dessiccateur rempli de chlorure de calcium, et d'un ballon sphérique réservoir de 3 litres, destiné à amortir les variations de pression. Ce

.../.

ballon est muni d'un manomètre à mercure permettant de vérifier la pression de cette partie. 3. L'appareil.

Une trompe de Langmuir à deux étages qui lui fait suite, permet d'obtenir un vide du 1/1000ème de m/m.

L'appareil de mesure des pressions de cet ordre, est relié à la trompe, soit une jauge de MacLeod.

Pour la mesure des pressions de 730 à 10 mm., un manomètre à mercure de 80 cms. est relié à la rampe d'alimentation.

Lorsqu'on veut travailler sous vide, la cellule de verre contenant l'échantillon est connectée à la rampe par un rodage. On fait le vide primaire, et lorsqu'il est atteint, on met en marche la trompe à mercure. On vérifie à la jauge la pression, et attend qu'elle marque le 1/1000ème de m/m., pression sous laquelle on effectue les irradiations ; on maintient ce vide par le fonctionnement ininterrompu de la trompe pendant toute la durée de l'opération. L'étanchéité de l'appareillage est excellent, puisque après un arrêt de fonctionnement d'une nuit, la jauge marque le 100ème.

Lorsqu'on veut travailler en atmosphère d'azote ou d'oxygène, les rodages sont mis en place sur la rampe. On fait d'abord le vide dans les cellules, en laissant ouvert le robinet de communication avec le manomètre à mercure. On fait le vide poussé à l'aide de la trompe à mercure. On ferme les cellules et on ouvre le robinet correspondant au gaz désiré.

On procède à des balayages des cellules par des vides et des remplissages alternatifs répétés 3 ou 4 fois. Après le dernier balayage par le gaz, on fait le vide jusqu'à obtenir la pression désirée, lue au manomètre et la maintient pendant toute la durée de l'essai.

On n'a pas constaté d'autre variation de pression que celle due à la variation de température du laboratoire.

Pour assurer la dessiccation du gaz, on a disposé dans le fond de la cellule, une petite quantité d'anhydride phosphorique ; les essais d'irradiation n'ont commencé que 24 heures après l'obtention de la pression désirée.

Par ailleurs, les mêmes cellules en verre nous ont permis d'effectuer des expositions d'échantillons, soit dans la seule vapeur d'eau, soit dans des atmosphères gazeuses à humidités relatives différentes.

Pour maintenir un état hygrométrique constant, on y dispose un pèse-liquide contenant une solution saturée d'un des sels suivants ou de l'eau distillée.

.../.

H ₂ O	distillée	soit H.R.	100 %
NaCl	saturé	soit "	75 %
MgCl ₂	"	soit "	32 %
P ₂ O ₅	"	soit "	0 %

On procède alors au dégazage des solutions par le vide, arrête l'opération dès le commencement de l'ébullition, et les abandonne pendant une demi-heure, temps après lequel tout dégagement de gaz a cessé ; ainsi, on ne risque plus la souillure des échantillons par projection de la solution saline.

L'air ayant été complètement éliminé, on peut alors effectuer le remplissage des cellules avec le gaz désiré, comme il a été dit précédemment.

L'essai d'irradiation ne commencera qu'après 48 heures de façon à assurer l'équilibre entre la fibre et la vapeur d'eau.

Si l'on doit travailler en présence de seule vapeur d'eau, on assure l'élimination de tous gaz occlus dans l'échantillon, en l'abandonnant dans la cellule sous vide pendant 24 heures.

o
o - o

Le mode opératoire est différent si l'on utilise les cellules en bronze. Elles sont disposées, nous l'avons vu, de telle façon que les gaz, air ou oxygène, y circulent sans interruption, pendant toute la durée de l'irradiation, après qu'ils auront été débarrassés de toute trace d'impureté par passage dans la soude et dans des tubes à chlorure de calcium et à anhydride phosphorique. La dernière cellule est reliée à un barboteur à acide sulfurique qui éviterait toute rentrée d'air accidentelle.

Dans le cas de l'oxygène, la circulation est assurée par la pression du gaz à l'origine ; elle l'est, dans le cas de l'air, par une dépression créée à la sortie de l'appareil par une pompe à vide.

Dans les deux cas, on ne procède aux essais d'irradiation qu'après 24 heures de balayage des cellules par le gaz considéré.

R E F E R E N C E S

=====

- | | | | |
|---|---------------------------|---|---|
| - | Professeur MOON | - | J. Franklin Inst. -
230 - 583 - (Nov. 1940) |
| - | HUNTER | - | J. Soc. Dyers and Col. p. 63 - (1940) |
| - | EXNER & HASCHEK | - | Specktren die elements - II - 13 - |
| - | ULTRAVIOLETTE
STRAHLEN | - | p. 74 et 144 - MEYER & SEITZ
(Walter de GRUYTER & Cie)
BERLIN 1942. |
| - | DOSNE | - | R. GEN. MAT. COL. - <u>14</u> - 193. |
| - | SCHEURER | - | Bull. Soc. Ind. MULHOUSE -
<u>68</u> - 273. |
| - | PINTE | - | Bull. Chambre Commerce ROUBAIX
<u>19</u> - 7 - (1933). |
| - | FARROW & PELTON | - | J. of. Scientifics Instruments -
1945 - <u>22</u> - 210. |
| - | REIN | - | Mell. Text. Berr.
<u>3</u> - 539 - (1932). |
-

CH A P I T R E IV

MESURES COLORIMETRIQUES

et

INTERPRETATION de leurs RESULTATS

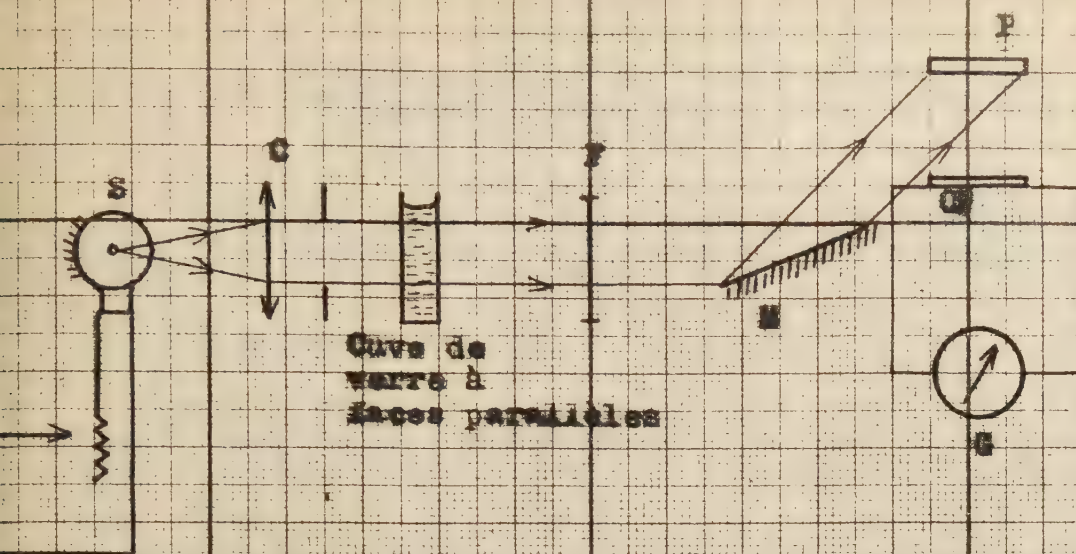
Notre étude sur la dégradation quantitative des colorants sous l'influence de la lumière, nous a conduit à entreprendre et interpréter des séries de mesures colorimétriques effectuées :

- sur des colorants en solution, en vue de relier la concentration à la densité optique ;
- sur les axtracts de ces colorants à partir des tissus teints ;
- sur les extracts de ces colorants à partir des tissus teints et insolés ;
- sur les tissus eux-mêmes, teints, les uns exposés à la lumière, les autres non exposés.

Nous serons donc amenés à distinguer dans cet exposé :

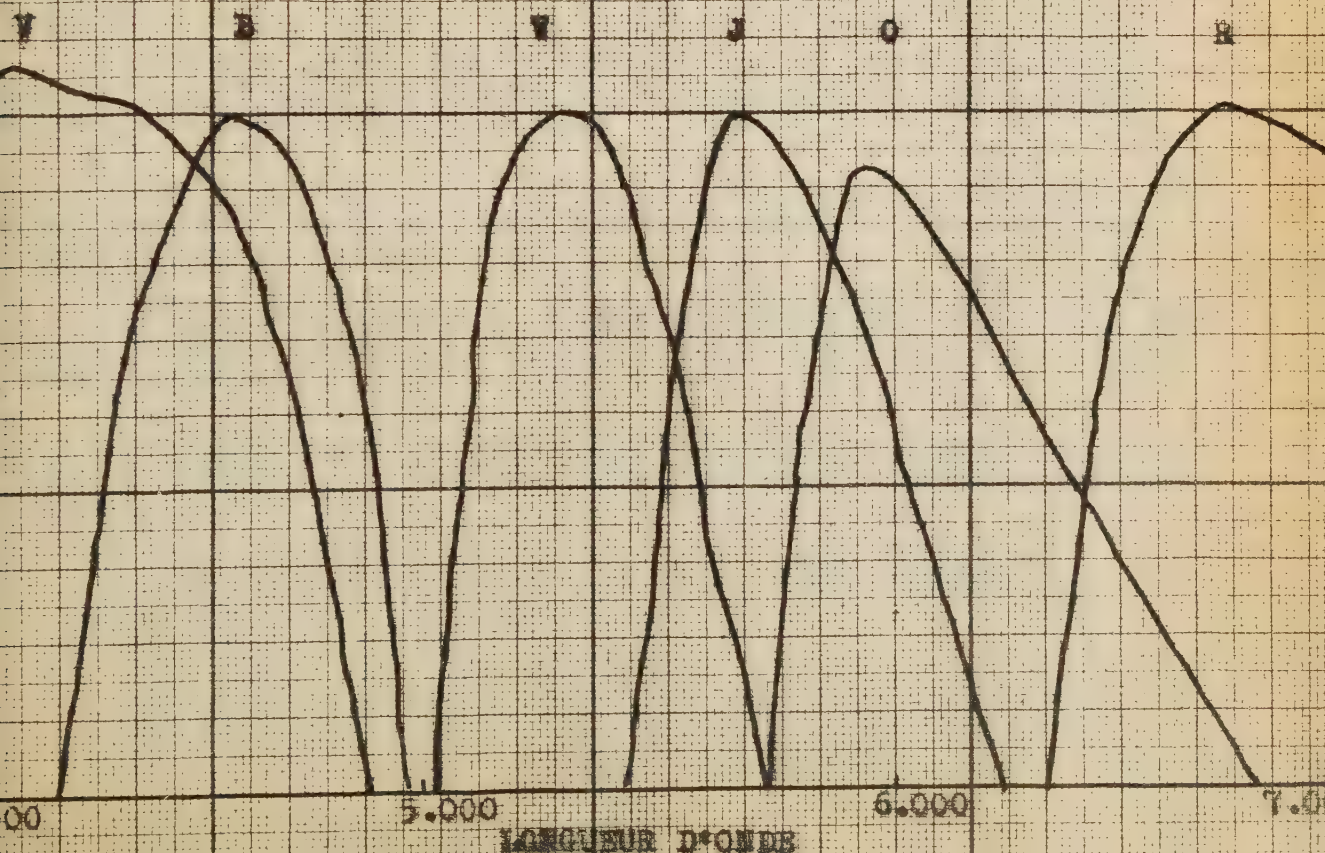
- I - Description de l'appareil de mesure (Photocolorimètre T.C.B.)
- II - Détermination de la concentration par mesures colorimétriques sur extraits.
 - a/ - définition d'une courbe d'étalonnage
 - b/ - utilisation de cette courbe pour la détermination de la concentration des colorants étudiés.
- III - Détermination directe de la concentration en pigments par mesure colorimétrique sur tissu.
- IV - Comparaison des résultats obtenus par les méthodes décrites en II et III.
- V - Evaluation de la dégradation des teintures à l'aide des résultats des mesures colorimétriques.

RE I



RE II

teur de transmission *



I - DESCRIPTION DE L'APPAREIL DE MESURE (Photocolorimètre T.C.B.)

L'appareil qui a servi à la mesure des concentrations de colorants extraits des fibres et des dégradations des teintures par la lumière, est le Photocolorimètre T.C.B.

Cet appareil comporte : (figure I)

- une source lumineuse sensiblement punctiforme S, soit une lampe à filament de tungstène, alimentée par accumulateurs dont le courant peut être réglé par des résistances à l'intensité désirable ;

- Un condensateur C qui transforme le flux lumineux en un faisceau de rayons parallèles ;

- une série de six filtres Wratten-Kodak F montés sur rélette pouvant coulisser devant la source ;

Ils ont été choisis tels que l'ensemble des radiations qu'ils transmettent couvre tout le spectre visible. La figure II montre la transmission de ces filtres, en fonction de la longueur d'onde ;

- un miroir M qui réfléchit chacune des lumières filtrées sur une plaque de plâtre P, diffusante sous un angle de 5° ou sur l'échantillon en examen ;

- une cellule photoélectrique C.P., à couche d'arrêt, placée en regard de la plaque diffusante, reçoit le flux lumineux, diffusé par cette plaquette ;

- un galvanomètre G à grande sensibilité, mesure le courant électrique produit par effet photoélectrique, proportionnel au flux lumineux ;

- un porte-cuve disposé de telle façon qu'une cuve plate, faces parallèles, se présente normalement au faisceau de lumière incidente.

Cet appareil a été décrit dans la littérature (1)?

II - DETERMINATION DE LA CONCENTRATION PAR MESURES COLORIMETRIQUES SUR EXTRAIT.

a/ - Courbes d'étalonnage

Pour être en mesure de relier la concentration des colorants au facteur de diffusion des teintures, nous avons procédé tout d'abord à l'établissement de courbes étalons, tant des colorants possédant une seule substitution sur la molécule du composé diazoïque, que des colorants obtenus avec les α et β naphtylaminés non substitués.

Les essais ont été conduits comme suit :

Un poids de colorant de 0,02 à 0,035 gr., suivant la solubilité, est posé dans un verre de montre, au 1/10 de mgr. Ce poids représente une limite de la solubilité des pigments employés dans l'acide acétique glacial.

On fait passer le pigment dans un ballon jaugé, d'un litre, et le dissout dans l'acide, à 50 / 60° C. environ.

On obtient ensuite, à partir de cette solution, les dilutions nécessaires, sur lesquelles on effectue la mesure de la transmission dans la région du maximum d'absorption.

Les résultats de nos mesures ont été interprétés conformément à la loi de Lambert et à la loi de Beer, toutes deux rassemblées sous la dénomination de loi de LAMBERT - BEER.

La loi de Lambert, établit la fraction de lumière absorbée par un milieu coloré, est indépendante de l'intensité du flux lumineux incident ; elle ne dépend que d'un facteur d'absorption a , propre au corps absorbant, et de l'épaisseur l du trajet parcouru par la lumière dans ce milieu absorbant.

Son expression est une exponentielle :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-al}$$

I_0 = intensité de la lumière incidente,

I = intensité de la lumière après avoir traversé une épaisseur l du corps absorbant de coefficient a .

Cette loi est relative à un rayonnement monochromatique ou à une bande étroite de radiation, mais non à la lumière blanche.

Une autre expression en a été proposée par BUNSEN et ROSCOE :

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-Kl}$$

= coefficient de BUNSEN et ROSCOE,

défini par l'inverse de l'épaisseur, en centimètres, que doit traverser la lumière jusqu'à réduction au dixième de la valeur de son intensité initiale.

La loi de BEER, établit que l'absorption est proportionnelle au nombre de molécules de la substance absorbante, traversées par la lumière.

Cette loi paraît toutefois souffrir quelques exceptions, qu'il faut attribuer, semble-t-il, à un changement des propriétés du corps absorbant, soit à une modification chimique de la substance, ou à une variation du degré d'association moléculaire, ou à un phénomène d'hydrolyse, etc...

Si la substance absorbante est dissoute dans un milieu non absorbant, l'absorption est donc proportionnelle à la concentration moléculaire. Si c est cette concentration, la loi de BEER peut s'écrire :

$$\frac{I}{I_0} = \alpha - cl$$

α = constante.

Cette dernière valeur est égale à $\frac{I_0}{I}$ pour l'unité d'épaisseur et de concentration.

Ces deux lois peuvent être réunies sous une forme définitive :

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-l \epsilon c}$$

= épaisseur de la substance absorbante.

= coefficient d'extinction molaire

= concentration en moles/litre.

On peut encore écrire l'expression suivante, déduite de l'expression (I) :

.../.

$$d = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

$$d = \epsilon \times c \times l \quad (II)$$

$\frac{I_0}{I}$ = inverse de la transmission = opacité.

Sous cette forme, l'expression (II) présente l'avantage de montrer que l'absorption de plusieurs substances ne réagissant pas chimiquement les unes sur les autres, est additive. Elle permet, en particulier de soustraire l'absorption due au milieu de l'absorption propre du colorant.

Les mesures ont été faites sur les solutions de colorants placées dans une cuve à faces parallèles de 1 cm. d'épaisseur.

Pour éviter les légères différences d'épaisseur de cuve et de transmission du verre, d'une cuve à une autre, nous n'avons utilisé qu'une seule de ces cuves.

La densité optique du colorant dissous, est mesurée par rapport à l'intensité incidente passant librement dans l'air. Soit Δ_1 la première valeur.

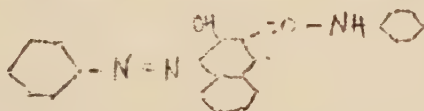
Nous mesurons ensuite, dans la même cuve, la densité optique du solvant seul. Soit Δ_2 cette seconde valeur.

La densité optique du colorant est donc :

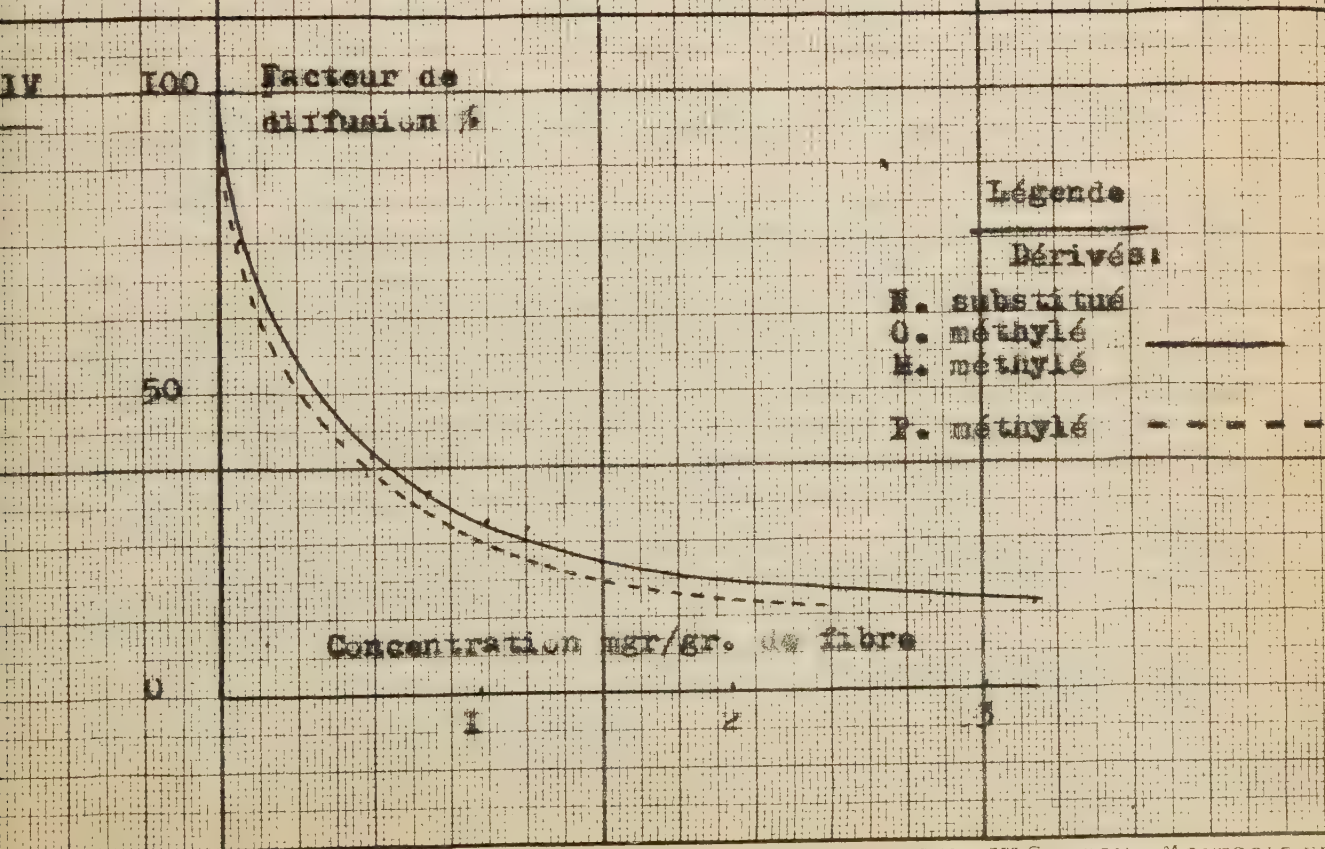
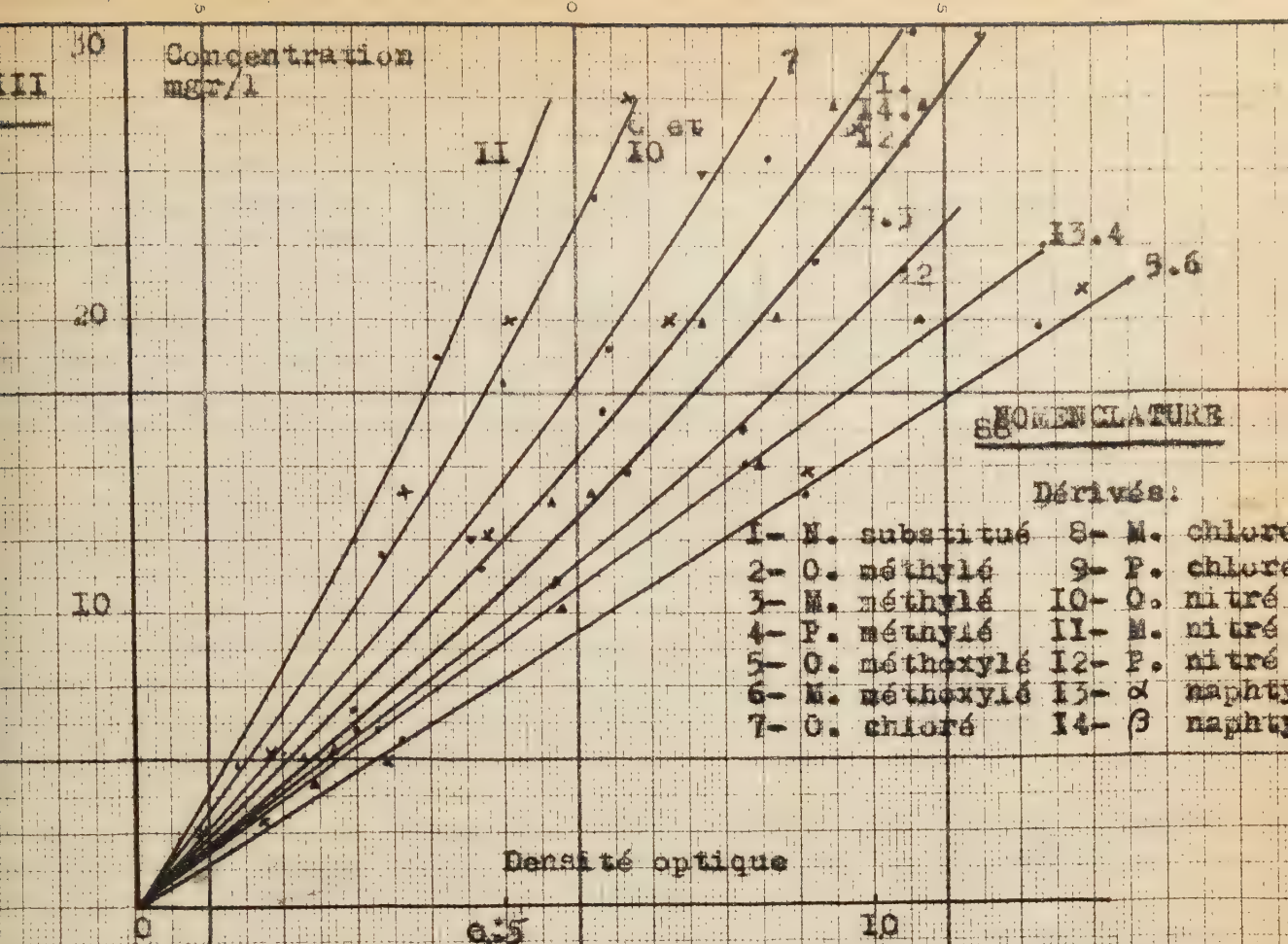
$$\Delta_1 - \Delta_2 = d = \epsilon \times c \times l$$

Donc, pour un colorant, d est en relation linéaire avec c .

Nous donnons, à titre d'exemple, le tableau des mesures de d en fonction des concentrations, pour le colorant suivant :



Concentration :	Δ_1	Δ_2	d
mg/litre :			
34,0	1,04	0,03	1,01
25,5	0,89		0,86
17,0	0,67		0,64
11,3	0,50		0,47
6,8	0,32		0,29
3,4	0,18		0,15



Le graphique III illustre les résultats des mesures effectuées sur quelques colorants.

On a porté en abscisse, la densité optique du colorant, et en ordonnée, la concentration en mgr. par litre. Nous n'avons pas cru devoir exprimer la concentration en moles/litre, car le but principal de ces essais étant un étalonnage, il est suffisant d'utiliser une base de concentration décimale.

On peut observer sur ce graphique, que tous ces colorants suivent pratiquement la loi de LAMBERT-BEER ; la légère courbure de chaque droite, est imputable, sans doute, à la transmission du filtre qui n'est pas strictement monochromatique.

Nous avons choisi pour nos mesures, le filtre vert de longueur d'onde moyenne 5.300 Å, parce que les colorants que nous avons à essayer possèdent tous, - nous l'avons vu dans le chapitre précédent - leur bande d'absorption dans la région de transmission de ce filtre.

De plus, le diagramme de transmission des divers filtres montre que ce filtre vert présente un équilibre de transmission qui favorise la linéarité des relations de LAMBERT-BEER.

C'est bien, d'ailleurs, ce qu'ont observé le Professeur JEUNIER et LESBRES (2) quand ils ont voulu vérifier la loi de LAMBERT-BEER sur des solutions aqueuses de colorants substantifs, à savoir, que ce filtre offre plus de régularité que les autres, dans les mesures, à raison de l'étroitesse de sa bande de transmission.

Nous croyons donc avoir réalisé, en le choisissant, les conditions les meilleures pour la précision de nos mesures.

b/ - Détermination de la concentration des colorants étudiés

Les essais préliminaires dont il vient d'être question nous autorisaient à entreprendre la mesure des concentrations de nos teintures en colorants par extraction. L'acide acétique glacial, après essais de plusieurs solvants, s'est révélé le meilleur liquide extracteur de nos pigments et le plus rapide. La plupart des autres solvants extraient incomplètement le colorant, et demandaient un temps très long pour la dissolution.

De plus, le solvant utilisé par nous, présente l'avantage d'être pratiquement incolore, après les deux distillations que nous lui faisons subir avant usage.

On a utilisé pour l'extraction, un appareil de KUMAGAWA.

.../.

Cet appareil est composé d'un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant. Dans le col du ballon est placée une petite nacelle de verre munie d'un siphon. Toutes les pièces de cet appareil sont en verre. Ainsi, on a évité les colorations parasites dues à l'attaque des bouchons ou autres accessoires.

Le tissu teint étant disposé dans la nacelle, les vapeurs d'acide acétique porté à l'ébullition, retombent en gouttelettes dans la nacelle, qui se siphonne de façon continue ; l'extraction se fait donc à la température d'ébullition du solvant.

Nous avons mis en oeuvre des poids de fibres variables suivant la profondeur de ton des teintures, soit de 0,2 gr. à 1 gr. de cellulose sèche.

La durée d'extraction a été d'une demi-heure en moyenne.

Le tissu retrouve, après extraction, l'aspect qu'il possédait avant la teinture, comme nous l'avons vérifié par des mesures colorimétriques. L'extract, après refroidissement, est versé dans un ballon jaugé, et on rince le KUMAGAVA à l'acide, jusqu'à disparition de toute coloration.

La densité optique de l'extract, est mesurée et rapportée au volume de solution et au poids de tissu employé.

Nous illustrons par un exemple, l'ensemble des calculs qui permettent de déterminer la concentration en colorant d'un échantillon teint ;

Colorant  - N = N $\longrightarrow$ Naphtazol A.

Opacité de la solution $\frac{I_0}{I} = 2,24$

Densité optique correspondante = 0,35

Concentration, lue sur la courbe = 7,25 mgr/litre

Poids de fibre sèche = 0,3450

Volume de solution employée = 50 cm³

Poids de colorant par gr. de fibre sèche

$$\frac{7,25 \times 50}{1.000 \times 0,345} = 1,05 \text{ mgr./par gr.}$$

III - DETERMINATION DIRECTE DE LA CONCENTRATION EN PIGMENT PAR MESURE COLORIMETRIQUE SUR TISSUS.

Nous nous proposons d'exposer dans ce paragraphe, les théories modernes de la réflexion des teintures et leurs applications à la détermination des concentrations en pigments sur fibres.

Les diverses théories proposées aboutissent à une même formule, qui n'est applicable que pour des conditions déterminées de qualité du support et de concentration du colorant.

Nous avons vérifié, par des mesures colorimétriques, que ces conditions étaient pour notre cas, parfaitement réalisées.

o
o - o

Nous rappellerons d'abord, les travaux de quelques auteurs qui ont établi les bases théoriques des mesures colorimétriques sur support : CUNLIFFE et LAMBERT (3), comptent parmi les premiers chercheurs qui ont travaillé cette question, dans le but d'interpréter les résultats de leurs mesures de dégradation de quelques colorants.

Ils ont établi l'existence d'une relation linéaire entre le logarithme de la concentration du colorant et celui du facteur de réflexion, mesuré dans une radiation monochromatique, au maximum d'absorption, mais cette relation n'étant valable que dans une gamme restreinte de concentration.

Mais c'est surtout à KUBELKA et MUNK (4) qu'on doit une étude méthodique de l'optique des surfaces colorées diffusantes. Suivant ces auteurs, lorsqu'un rayon lumineux frappe une surface pigmentée diffusante, le rayonnement est partiellement absorbé par le milieu, et partiellement réémis par réflexion dans tous les azimuts et par réfraction due au milieu.

Ces auteurs considèrent donc que l'absorption par chaque élément, infiniment petit, d'épaisseur dx , de la couche colorée, est de valeur constante ; la valeur de réémission est elle-même constante, soient s et r les constantes d'absorption spécifique du colorant envisagé, et la constante de réémission spécifique du milieu :

.../.

Dans une couche différentielle d'épaisseur dx la lumière subit une absorption : $-di$ et une réémission : de . Soit i l'intensité de la lumière à son arrivée sur la couche dx

$$-di = -(r + s) i dx + r e (dx) ; \quad (I)$$

l'intensité (de) réémise, par réflexion et diffusion en sens inverse de l'énergie incidente sera :

$$de = -(r + s) e dx + r i dx \quad : \quad (II)$$

En divisant chaque équation par i et e respectivement, et additionnant I et II, il vient :

$$\frac{de}{e} - \frac{di}{i} = d L_n \frac{e}{i} = -2 (r+s) dx + r \left(\frac{i}{e} + \frac{e}{i} \right) dx$$

Mais $\frac{e}{i}$ est le rapport de l'intensité réémise à l'intensité incidente sur une couche différentielle.

On peut donc écrire :

$$\frac{e}{i} = \text{facteur de réflexion} = R$$

On a dans ces conditions :

$$d L_n R = -2 (r + s) dx + r \left(\frac{1}{R} + R \right) dx = \frac{d R}{R} \quad :$$

En séparant les variables :

$$\frac{d R}{R^2 - 2 \left(\frac{r+s}{r} \right) + 1} = -r dx$$

En intégrant cette équation différentielle et prenant comme limites :

$R = R'$ (réflexion du support non coloré) $x = 0$

$R = R''$ (réflexion de la couche colorée) $x = X$

X = épaisseur de la couche colorée,

il vient :

$$R' \int \frac{d R}{R^2 - 2 \left(\frac{r+s}{r} \right) + 1} = -r \int_0^X dx$$

.../.

posons : $\frac{r + s}{r} = a$

on arrive à l'équation générale :

$$\frac{(R'' - a - \sqrt{a^2 - I})(R' - a + \sqrt{a^2 - I})}{(R' - a - \sqrt{a^2 - I})(R'' - a + \sqrt{a^2 - I})} = 2r \times \sqrt{a^2 - I}$$

Cette équation est complexe. Cependant, si l'on considère la surface comme une couche d'épaisseur infinie, on peut obtenir facilement la relation entre la concentration et le facteur de réflexion.

Dans ce cas, pour que $x =$, le terme de droite de l'équation doit être infini. Et pour qu'il le soit, il faut que le dénominateur du premier membre de l'identité soit égal à 0.

Il le sera si :

$$R'' - a + \sqrt{a^2 - I} = 0$$

avec $a = \frac{r + s}{r}$

d'où :

$$R'' = a - \sqrt{a^2 - I}$$

La réflexion dans le cas d'une couche considérée comme d'épaisseur infinie, ne dépend que du rapport s/r , et non pas des valeurs propres de ces constantes.

En résolvant par rapport à a il vient :

$$\frac{(I - R'')^2}{2 R''} = s/r$$

L'absorption est supposée proportionnelle à la quantité de corps absorbant, d'où :

$$\frac{(I - R)^2}{2 R} = k c$$

Signalons que PINEO (5) dans un travail qui repose sur des hypothèses différentes de celles de KUBELKA et MUNK, est arrivé à la même formule reliant absorption et concentration. Il l'a d'ailleurs vérifié expérimentalement pour une série de colorants.

.../.

Cette formule appliquée au cas d'un tissu teint, doit permettre de relier son facteur de réflexion à sa concentration en pigment, pour autant qu'on puisse admettre qu'il se comporte comme une couche d'épaisseur infinie. Ceci revient à dire qu'il ne doit pas se produire de pertes de l'énergie incidente, par transmission.

Pour les couches colorées qui présentent une absorption sélective, on peut les considérer comme étant d'épaisseur infinie, lorsqu'on mesure le facteur de réflexion au voisinage du maximum d'absorption ; en effet, λ est très grand, et la couche de tissu pigmenté se comporte dans une grande étendue de concentration comme d'épaisseur infinie.

Il était nécessaire de vérifier pour notre cas particulier, le lien fondé de cette hypothèse.

Les mesures effectuées sur fond noir et sur fond blanc confirment : le fond sur lequel est disposé le tissu n'influence que très peu la mesure au maximum d'absorption. On peut donc considérer l'épaisseur du tissu comme physiquement infinie et appliquer les lois de KUBELKA et MUNK. Il suffira d'effectuer les mesures sur double épaisseur d'échantillon.

Exemple : Colorant : $C^6H^5 - N = N \rightarrow$ Naphtazol A.

: Nombre de cou-	: Facteur de ré-	: Facteur de ré-	:
: ches de tissu	: flexion,	: flexion,	:
:	: 6.800 A'	: 5.300 A'	:
: -----	: -----	: -----	:
: 1 épaisseur	: 86	: 34,5	:
: 2 épaisseurs	: 96	: 35	:
: 3 épaisseurs	: 98	: 35	:
: 4 épaisseurs	: 99	: 35	:
: -----	: -----	: -----	:

o
o - o

On a reproché à la formule de KUBELKA, MUNK et PINEO de ne pas s'appliquer aux milieux très absorbants pour lesquels le produit S.X. prend une valeur élevée.

.../.

PRESTON et TSJEN (6) ont tenté de corriger ces inexactitudes et ont proposé une nouvelle formule complexe dans son expression.

Nous estimons que la formule de KUBELKA et MUNK est cependant assez générale pour permettre son application pour autant que la concentration de colorant sur fibre ne dépasse pas certaines limites.

Il importe de remarquer de plus, que la formule de KUBELKA et MUNK nécessite pour son application, un suport coloré pratiquement orthotrope. Nous avons voulu vérifier que la toile coton utilisée satisfaisait à ces conditions.

Nous avons mesuré la réflexion du tissu, pour divers angles d'incidence du faisceau réfléchi. Un tracé de la polaire de la diffusion eut nécessité l'emploi d'un goniomètre.

Nous avons donc opéré par comparaison en prenant comme type de diffusion, l'étalon conventionnel de blanc (plâtre enduit de magnésie) (7).

La cellule du photocolorimètre peut être disposée aux angles d'incidence compris entre 0° et 45°. La cellule a été déplacée de quantités angulaires différentes et le facteur de réflexion a été calculé par rapport à l'étalon.

Le tableau III donne ces valeurs.

TABLÉAU III

: Angle de la cellule par rapport à l'échantillon	: Valeur du facteur de réflexion %
: 0°	: 88,0
: 15°	: 90,0
: 30°	: 93,0
: 45°	: 96,0

L'écart entre les valeurs extrêmes étant de 8,0 % environ, nous pouvons considérer notre tissu comme un diffuseur pratiquement orthotrope. Il nous est donc possible d'appliquer la loi de KUBELKA et MUNK. La formule déjà citée, qui dérive de cette loi sera utilisée, au cours de ce travail, pour la détermination des concentrations de colorants avant ou après dégradation.

Il était toutefois nécessaire de vérifier sa validité. A cette fin, nous avons comparé les résultats que donne l'application de cette formule à ceux qui furent obtenus par mesure colorimétrique sur extrait acétique suivant la technique décrite dans le paragraphe II de ce chapitre.

Cette comparaison fera l'objet du paragraphe IV.

IV - COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS PAR LES METHODES DECRITES en II et III.

Nous nous sommes proposés de vérifier les formules théoriques qui relient la réflexion des tissus teints, à la concentration des pigments sur fibre (méthode du paragraphe III), en y reportant les valeurs des concentrations déterminées par les méthodes d'extraction (méthode du paragraphe II).

Les concentrations de nos tissus teints, ont été déterminées comme il a été dit, sur extraits acétiques des colorants. Nous avons mesuré la valeur R (facteur de réflexion), pour le tissu non teint et en avons déduit la valeur k/s , en vue de soustraire l'absorption du support des valeurs d'absorption des tissus teints mesurées pour différentes concentrations.

Nous avons ensuite effectué les mêmes mesures colorimétriques sur les échantillons teints, plus ou moins foncés.

Les tableaux suivants donnent les valeurs de R , ainsi que celles de k/s /concentration, calculées à partir de R , pour quelques-uns des colorants de la série que nous étudions:

.../.

Colorant : $C^6H^5 - N = N \longrightarrow$ Naphtazol A.

Mesures faites à 5.300 Å' (filtre vert)

Concentration en mgr. par gr. de fibre	Facteur réflexion R %	Valeur de k/s / concentration.
0,60	40,5	0,75
0,80	34,0	0,80
1,05	29,5	0,75
1,25	28,5	0,70
3,20	14,0	0,80
	Valeur moyenne :	0,76

TABEAU II

Colorant : (2) $CH^3 - C^6H^4 - N = N \longrightarrow$ Naphtazol A.

Mesure à 5.300 Å'

Concentration en mgr. par gr. de fibre	Facteur réflexion %	Valeur de k/s / concentration
0,25	55,0	0,75
0,30	52,5	0,75
0,60	40,5	0,75
0,80	35,5	0,75
1,30	25,5	0,80
1,50	25,0	0,75
	valeur moyenne :	0,75

TABLÉAU III

Colorant : (3) $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{N} \longrightarrow$ Naphta

Mesure à 5.300 Å'

0,05	:	75,5	:	0,80	:
0,17	:	59,5	:	0,80	:
0,50	:	41,0	:	0,80	:
0,70	:	38,0	:	0,70	:
1,55	:	21,5	:	0,90	:
2,20	:	18,0	:	0,80	:
	:		:		:
	:	Valeur moyenne :	:	0,80	:
	:		:		:

TABLÉAU IV

Colorant : (4) $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{N} \longrightarrow$ Naphtazol A.

Mesure à 5.300 Å'

Concentration en mgr. par gr. de fibre	:	Facteur réflexion %	:	Valeur de k/s/concentration	:
0,35	:	42,0	:	0,80	:
0,55	:	38,5	:	0,90	:
0,75	:	34,0	:	0,85	:
0,90	:	31,0	:	0,85	:
1,10	:	29,0	:	0,80	:
2,40	:	17,5	:	0,80	:
	:		:		:
	:	Valeur moyenne :	:	0,83	:
	:		:		:

La lecture de ces résultats permet de constater que la valeur de $k/s/\text{concentration}$ est pratiquement constante, qu'il s'agisse de l'Aniline, de la Méta ou de l'Ortho toluidine. Elle est un peu plus forte pour la paratoluidine.

Nous vérifions ainsi la loi de KUBELKA et MUNK qui établissent précisément la constance de cette relation.

Cette même loi peut faire de plus, prévoir que la valeur de $k/s/c$ sera légèrement plus élevée pour le colorant dérivé de la para toluidine que pour ceux qui dérivent de l'ortho et de la méta. La constante de KUBELKA est en effet proportionnelle au facteur d'extinction dont la valeur est plus élevée pour le premier de ces isomères que pour les deux autres.

Cet ensemble de résultats démontre la validité des lois de KUBELKA et MUNK, dans notre cas particulier, et nous autorise à utiliser indifféremment dans la suite de nos déterminations, les méthodes colorimétriques, l'examen sur extrait, ou les méthodes directes sur teinture.

V - EVALUATION DE LA DEGRADATION DES TEINTURES A PARTIR DES RESULTATS DE MESURES COLORIMETRIQUES.

On verra, dans la suite de ce travail, que nous avons exprimé les dégradations de nos teintures sous la forme $\log \frac{CO}{CI}$ ou bien sous la forme non logarithmique $\frac{CO}{CI}$ ou encore par l'expression $\log \frac{CO/CO}{t}$

CO représente la concentration initiale en pigment
CI, la concentration en pigment après une durée de dégradation = à t.

Les raisons qui nous ont incités à choisir ces expressions sont d'ordre photochimique.

Appelons en effet, A la quantité de lumière absorbée après le temps t, et écrivons qu'il existe une proportionnalité entre l'énergie absorbée et l'effet photochimique (loi de GROTHUS-DRAPPER) (8), (9), autrement dit que la relation qui représente la destruction d'un produit photosensible en milieu homogène, est identique à celle d'une réaction du premier ordre, (de nature photochimique).

Cette relation a été vérifiée par LASAREV (10), CUNLIFFE (3), ARRIGA (11), STEARNS (12)...;

$$\text{Nous aurons : } \frac{dC}{dt} = KA$$

$$\text{ou : } A = K (I_0 - I_t)$$

I_0 = intensité de la lumière incidente

I_t = intensité de la lumière transmise après la traversée du milieu considéré.

On pourra alors écrire d'après la loi de LAMBERT - BEER :

$$I_0 - I_t = I_0 (1 - \epsilon C)$$

ϵ = facteur d'extinction de la substance considérée.

On peut simplifier l'expression précédente, lorsque l'absorption n'est pas totale :

$$1 - \epsilon C = 1 - \epsilon C$$

$$\text{et } I_0 - I_t = I_0 \epsilon C$$

$$\text{d'où } \frac{dC}{dt} = K_2 I_0 \epsilon C$$

.../.

En intégrant cette différentielle entre les valeurs CO et CI on arrive à :

$$K_2 I_0 \varepsilon = \frac{I}{t} \ln \frac{CO}{CI}$$

Cette équation met en évidence une proportionnalité entre $\log \frac{CO}{CI}$ et t (durée de dégradation). On verra au cours de notre exposé, que le coefficient de proportionnalité varie avec les conditions de la dégradation et la nature du colorant.

Ces relations $\log \frac{CO}{CI}$ et $\log CO/CI/t$ nous permettront de représenter commodément l'action de ces divers paramètres.

Nous utiliserons ces notations dans les chapitres qui suivent.

Les valeurs de $\frac{CO}{CI}$ seront déduites des mesures de réflexion des tissus par la relation :

(formule II) $\log \frac{CO}{CI} = \log \frac{(I - R_0)^2 R_1}{(I - R_1)^2 R_0}$ qui dérive de la

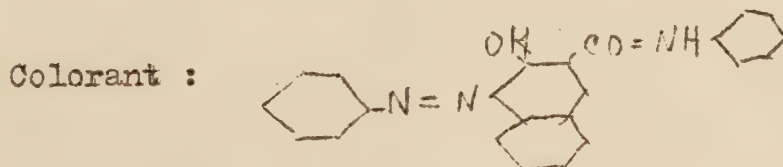
formule de KUBELKA et MUNK que nous avons validée pour notre cas particulier.

Nous donnerons ci-après, pour l'un des colorants étudiés, un exemple d'interprétation des mesures de réflexion des teintures.

On verra de plus, pour cet exemple, que la relation

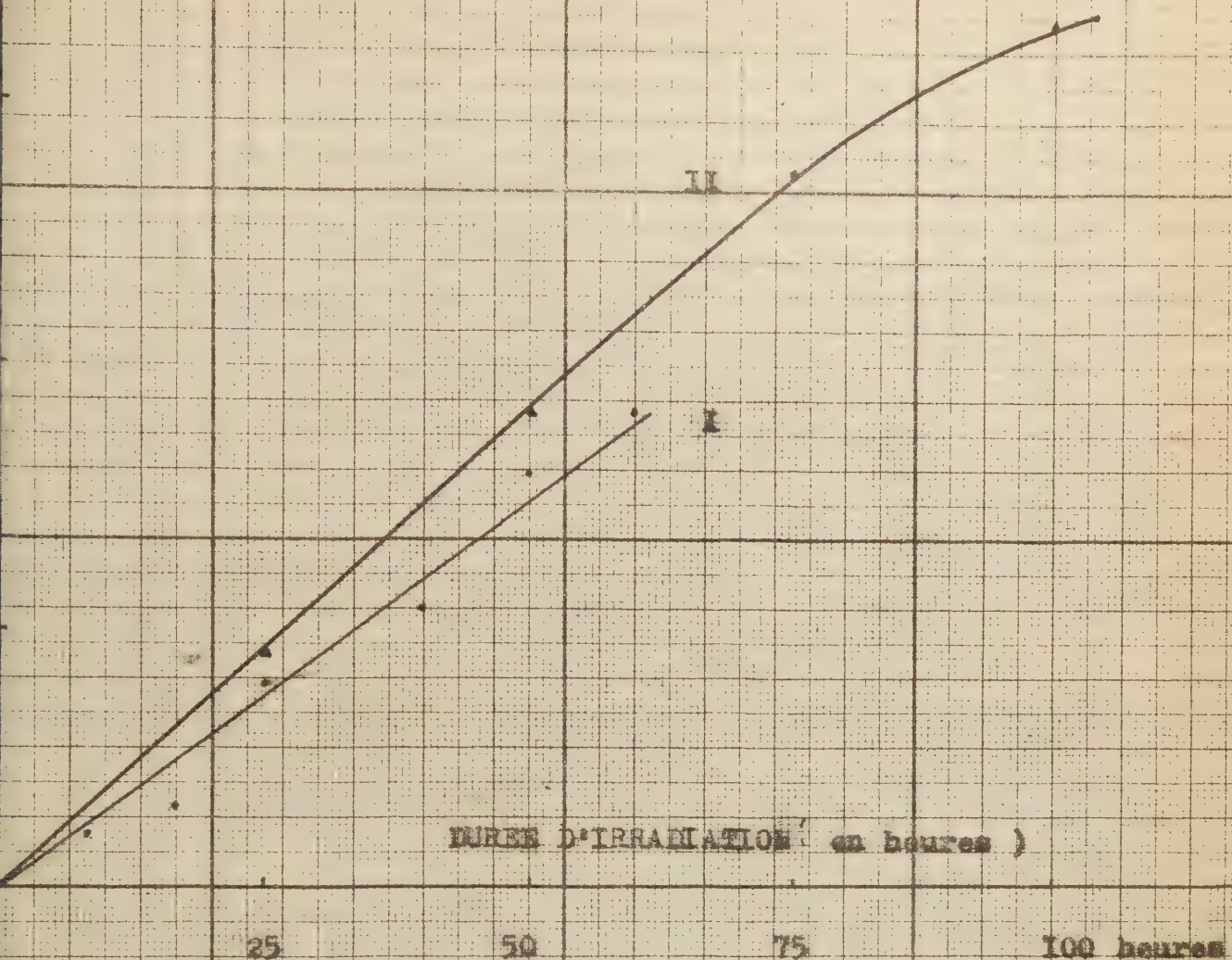
$$\log \frac{CO}{CI} = K t \text{ se trouve précisément démontrée.}$$

Exemple :



exposé en atmosphère d'air et en atmosphère d'oxygène.

LOG $\frac{C_0}{C_1}$



DUREE D'IRRADIATION (en heures)

25

50

75

100 heures

FIGURE V

LEGENDE

- I - Exposition à l'air
- I - Exposition en atmosphère d'oxygène

TABLEAU I

Conditions d'exposition :

Exposition à l'arc

Air, sous pression atmosphérique

Humidité relative = 0

Nombre d'heures d'exposition:	Facteur de diffusion dans les différentes bandes					
	Violet	Bleu	Vert	Jaune	Orangé	Rouge
0	41	37	31,5	57	84,5	97
5	43	39	33	58	83,5	96
10	44	40	34,5	59,5	84	96
25	48,5	45	38	61,5	84,5	96,5
40	52	49	42,5	65	85	96,5
50	56	53	47	67,5	86	97
60	57,5	55	49	68	86	97

TABLEAU II

Conditions d'exposition :

(Exposition à l'arc
Oxygène
Pression : 360 m/m.
Humidité relative = 0

Nombre d'heures d'exposition :	Facteurs de diffusion dans différentes bandes					
	Violet	Bleu	Vert	Jaune	Orangé	Rouge
0	41	37	31,5	57	84,5	97
25	50	46,5	39,5	62	86	99
50	57	55	48	68	88	99
75	66	63	57	74	91	99
100	69,5	67,5	61,5	77	92	99
125	74	72	67	81	93,5	100

Nous avons résumé les calculs effectués suivant la formule (II) dans les tableaux ci-après.

Ces tableaux indiquent les valeurs de $\log \frac{CO}{CI}$ calculées d'après les mesures faites avec différents filtres, dont nous avons retenu particulièrement celles des filtres violet, bleu, vert et jaune, pour lesquels l'absorption du colorant étudié est assez importante, et de ce fait, réduit au minimum les erreurs expérimentales.

.../.

TABLEAU I

Log. $\frac{CO}{CI}$

Nombre d'heures	Jaune	Vert	Bleu	Violet
5	0,025	0,04	0,05	0,05
10	0,07	0,07	0,07	0,07
25	0,13	0,16	0,20	0,20
40	0,23	0,28	0,30	0,28
50	0,31	0,40	0,40	0,40
60	0,36	0,45	0,46	0,43

TABLEAU II

Log. $\frac{CO}{CI}$

Nombre d'heures	Jaune	Vert	Bleu	Violet
25	0,32	0,21	0,23	0,23
50	0,50	0,43	0,46	0,42
75	0,73	0,67	0,69	0,69
100	0,85	0,80	0,83	0,80
125	1,04	0,96	1,00	0,97

REMARQUE I -

Cette méthode de calcul n'est valable que pour autant que la dégradation n'occasionne pas de modification de forme de la courbe d'absorption du colorant.

La variation de couleur peut s'expliquer par le seul fait de l'aplatissement des courbes, à mesure que diminue la concentration ; mais dans bien des cas, il se superpose à ce premier effet, la coloration parasite, d'un produit de dégradation possible.

Dans notre cas, nous n'avons pas été gênés par une absorption non sélective, car elle était en général faible ou inexistante.

Ceci nous donne le droit d'utiliser les méthodes et les formules développées dans ce chapitre.

REMARQUE II -

Nous avons voulu vérifier que la fraction de pigment détruite pour différentes teintures doit être indépendante pour des temps d'exposition égaux de la concentration initiale.

Dans ce but, nous avons exposé au soleil plusieurs séries de teintures à des concentrations en pigment différentes. (2.500.000 lux heure).

On trouvera consignés ci-après les résultats obtenus pour le colorant :

N = N $\longrightarrow$ Naphtazol A.

Valeur de facteur diffusion

	:Violet:	Bleu :	Vert :	Jaune :	Orangé:	Rouge:	
	:-----:	:-----:	:-----:	:-----:	:-----:	:-----:	
Echantillon type	: 53	: 51	: 45,5	: 65,5	: 86	: 98	:
Echantillon insolé	: 59,5	: 58	: 54	: 69	: 86,5	: 96,5	:
	:	:	:	:	:	:	:
Echantillon type	: 47	: 44	: 37	: 60	: 85	: 97	:
Echantillon insolé	: 56	: 53,5	: 46,5	: 64,5	: 86,5	: 97	:
	:	:	:	:	:	:	:
Echantillon type	: 39	: 35,5	: 29,5	: 54	: 82,5	: 95	:
Echantillon insolé	: 46,5	: 44	: 39	: 58,5	: 81,5	: 94,5	:
	:	:	:	:	:	:	:

Les valeurs de $\log \frac{CO}{CI}$ et de $\frac{CO}{CI}$ déduites des mesures de diffusion pour le filtre Bleu varient peu avec la concentration.

On le verra sur le tableau ci-après :

$\log \frac{CO}{CI}$	$\frac{CI}{CO}$
0,22	0,60
0,24	0,58
0,24	0,58

o - o

REFERENCES

=====

- J. PINTE
- Pr. MEUNIER & LESHRES
- CUNLIFFE & LAMBERT
- KUBELKA & MUNK
- O. PINEO
- PRESTON & TSEIN
- ULTRAVIOLETTE
STRAHLUNG
- GROTHUS
- DRAPER
- LASAREV
- ARRIGA
- STEARNS
- TIBA 8.899-907 - (1930)
- Communication du 10ème Congrès de
chimie Industrielle - (1930)
- J. Soc. Dyers and Col. -
45 - 305 - 21 - (1929).
- Z. Techn. Physik. - 12 - 593 - (1931)
- U.S.P. - 2.218.357.
- J. Soc. Dyers and Col. -
62 - 242 - (1946)
- MEYER & SEITZ - p. 144.
- Ostwald. Klass. - 101 - N° 152.
- Phil. Magazine - 23 - 401 - (1843).
- Annalen. - 24 - 661 - (1907).
- Bull. Soc. Chim. Japan. -
65 - 69 - (1927).
- J. of Physical. Chemistry. -
50 - 363 - 373 - (1946).

CHAPITRE V

ETUDE DE LA DEGRADATION DES
DERIVES ORTHO SUBSTITUES.

On trouvera dans ce chapitre, consignés les résultats des essais et mesures effectués suivant les techniques décrites précédemment.

Ils concernent les colorants dont la molécule est ortho substituée sur son noyau aromatique.



R représente suivant le cas :

- H
- CH₃
- OCH₃
- NO₂
- Cl

Les colorants ont été soumis à des irradiations sous arc dans des atmosphères variables.

- A/ - sous vide
- B/ - atmosphère d'azote
- C/ - atmosphère d'oxygène à pression variable
- D/ - pression d'oxygène et humidités relatives variables.

Les conclusions que nous pourrions tirer se rapporteront par suite tant à l'influence de la nature du substituant qu'à celle de l'atmosphère ambiante sur la vitesse de dégradation.

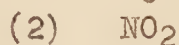
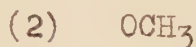
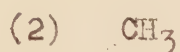
Dans les chapitres qui suivront, on trouvera développés l'influence d'un autre paramètre, la position des substituants sur le noyau.

- A - DEGRADATION SOUS VIDE -

Le vide utilisé est élevé, de l'ordre du 1/1.000 mm/Hg.

Nous avons choisi pour ces essais, 5 colorants différant entre eux par la seule nature du substituant du noyau aromatique. Ce substituant était toujours situé en position Ortho par rapport à la fonction diazoïque.

Ce sont :



Les mesures ont été effectuées pour des durées variables de dégradation, assez longues cependant pour que les résultats soient significatifs.

Les tableaux ci-après les résument :



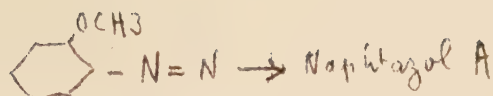
<u>Temps</u> <u>exposition</u>	V.	B.	V.	J.	O.	R.
0	97	84,5	57	31,5	37	41
25	96,5	85	60,5	36	40,5	44
50	96	85,5	63	41	41	45
75	95,5	86	65,5	45	48,5	51
100	95,5	86	68	49	53	55



0	98	80,5	50	31,5	36	40
20	96	78,5	50,5	33	38	41
40	95,5	79	53	36	41,5	44
60	94	79,5	56	41	46,5	48

.../.

Temps
exposition



0	94	68	46,5	34	38,5	40
20	94	69,5	52	41	46,5	48
40	94,5	74	55	46,5	50,5	51,5
60	94,5	77	60,5	52	55	55,5



0	97	82	56,5	32,5	31	34,5
20	96	84	59	37	36,5	41
45	95,5	84	64	44	44	48
60	95,5	84,5	68	50	50	52
80	95	84,5	70,5	55	55	56



0	98,5	88,5	63	34	35	40
20	97,5	89	70,5	46	48	50,5
40	96,5	90	76	57	57	57
60	96	92	81,5	65,5	64,5	64

Nous avons évalué les dégradations à l'aide de la formule donnée ci-avant, (chapitre IV), soit sous la forme $\log \text{CO}/\text{CI}$.

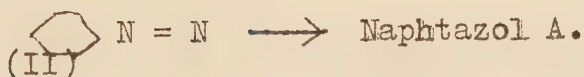
On trouvera dans les tableaux suivants, les valeurs de $\log. \text{CO}/\text{CI}$ pour les colorants irradiés.

.../.

Tableau - Log. CO/CI



<u>Temps</u> <u>exposition</u>	<u>VERT</u>	<u>BLEU</u>	<u>VIOLET</u>
25	0,11	0,08	0,06
50	0,24	0,12	0,10
75	0,34	0,30	0,26
100	0,46	0,42	0,36



20	0,05	0,06	0,03
40	0,12	0,14	0,11
60	0,24	0,26	0,21



20	0,18	0,20	0,22
40	0,35	0,31	0,30
60	0,50	0,43	0,41



20	0,11	0,16	0,16
45	0,29	0,33	0,34
60	0,45	0,48	0,45
80	0,61	0,62	0,56

.../.



<u>Temps</u> <u>exposition</u>	<u>VERT</u>	<u>BLEU</u>	<u>VIOLET</u>
20	0,30	0,30	0,27
40	0,58	0,56	0,44
60	0,83	0,79	0,65

On voit que pour les colorants I , III et V , les valeurs trouvées pour les 5ème et 6ème filtres sont un peu plus faibles que celles obtenues avec le 4ème filtre. Il s'agit sans doute d'absorption due à des produits de dégradation colorés.

Ces variations ne se produisent pas pour les mesures effectuées après dégradation dans l'air et dans l'oxygène.

Si on prend les valeurs du 4ème filtre pour les teintures I , III et V , et une valeur de l'un des 3 filtres pour les autres, on constate que la relation entre $\log. CO/CI$ et la durée de dégradation est sensiblement linéaire.

La vitesse de dégradation n'est donc pas égale à zéro, dans le vide, comme le prétendent certains auteurs. Pour quelques colorants, on la trouve même peu différente de ce qu'elle est dans l'oxygène.

Les vitesses de dégradation diffèrent suivant les substituants de la molécule de colorant. Si on les classe par vitesse de dégradation décroissante, l'ordre sera le suivant:

- 1°/ - dérivé chloré
- 2°/ - dérivé nitré
- 3°/ - dérivé méthoxylé
- 4°/ - méthylé et non substitué, vitesses de dégradation sensiblement identiques.

On verra plus loin que l'ordre des dégradations est sensiblement inversé pour des expositions effectuées dans l'air ou dans l'oxygène.

Nous nous sommes demandés si la dégradation du colorant sous vide n'était pas due à une réaction du support : à savoir de la cellulose.

.../.

Afin d'éliminer cette hypothèse, nous avons effectué des dégradations de colorant sur support inerte : toile amiante que nous avons imprégnée de naphthol et développée de la façon habituelle.

Il convient de noter que nous avons effectué selon les indications de EGERTON (1), un lavage initial de la toile d'amiante, par l'acide chlorhydrique 3.N suivi de séchage à l'étuve à 200° C.

Après une insolation de 25 heures, le facteur de diffusion est mesuré par rapport à l'amiante non imprégnée.

Nous donnons les résultats obtenus, ci-dessous :



Temps
exposition

0	85	70	53	24	25	30
25	90	71	54	30	36,5	42



0	90	80	50	29	28	31
25	92	82	52	32	33,5	36

On voit que les dégradations sont encore appréciables même dans ces conditions.

Il semble donc que l'on puisse éliminer, du moins en partie, l'influence de la fibre et admettre que la lumière seule provoque des réactions entre molécules de colorants, ou des réactions intramoléculaires.



CONCLUSION -

D'après les chiffres de dégradation, on ne constate pas d'action très nette due à la polarité des groupements dans le cas de dégradation sous vide.

Les dérivés méthylés et non substitués possèdent une bonne résistance dans ces conditions. On ne retrouve pas pour les dérivés chlorés et nitrés.

Le dérivé méthoxylé montre une solidité intermédiaire.

.../.

- B - DEGRADATION EN ATMOSPHERE d'AZOTE -

Nous avons effectué des irradiations sous azote afin de constater si l'influence de ce gaz était appréciable.

A vrai dire, on ne doit pas s'attendre à une action très marquée.

Des essais de dégradation en atmosphère d'azote ont été effectués sur 2 colorants :

- Dérivé non substitué,
- Dérivé méthylé.

TABLEAU

Azote.

p = 360 m/m



Temps exposition

20	96,5	83,5	60,5	35	41	45
40	96,5	85	63	38,5	44	48
60	95	85	64	42	48	51

p = 360 m/m.



20	97	75	54	45	46	49
40	98	77	57,5	49	53	56
60	98	80	62	52	57	60

Les tableaux ci-dessous donnent les valeurs de Log. $\frac{CO}{CI}$



<u>Temps exposition</u>	<u>Vert</u>	<u>Bleu</u>	<u>Violet</u>	:	:	<u>Vert</u>	<u>Bleu</u>	<u>Violet</u>
20	0,09	0,10	0,10	:	:	0,20	0,21	0,22
40	0,18	0,18	0,18	:	:	0,38	0,35	0,35
60	0,27	0,28	0,26	:	:	0,46	0,45	0,45

INTERPRETATION DES RESULTATS.-

- Les dégradations obtenues dans le vide ou sans azote sont comparables.

- La vitesse n'est pratiquement pas modifiée.

CONCLUSIONS.-

L'azote n'exerce qu'une influence peu marquée. Ce résultat ne surprendra pas. On sait en effet, que l'on n'observe guère de désactivation par choc des molécules, ailleurs que dans la photochimie des systèmes gazeux.

o
o ~ o

- C - DEGRADATION EN ATMOSPHERE d'OXYGENE à PRESSION VARIABLE.

Possédant les valeurs de dégradation sous vide, correspondant par suite à une pression d'oxygène pratiquement nulle, nous avons recherché l'influence de pression variable d'oxygène sec sur nos colorants.

Les irradiations étaient effectuées en présence d'un agent desséchant contenu dans les cellules, afin d'éviter toute trace de vapeur d'eau pouvant résulter d'une dégradation du support sous l'influence du rayonnement ultra-violet.

Nous donnons ci-après les valeurs du facteur de diffusion obtenues pour le dérivé non substitué dégradé sous diverses pressions.

.../.

TABLEAU

Exposition à différentes pressions d'oxygène.



-N = N



Naphtazol A.

p = 720 m/m

Temps
exposition

0	97	84,5	57	31,5	37	41
25	99	87	65	45	52	55,5
50	99	90	74	59	66	68
75	99	93	80	66,5	72	74
100	99	93	82,5	70	75,5	77

p = 360 M/m

25	99	86	62	39,5	46,5	50
50	99	88	68	48	55	57
75	99	91	74	57	63	66
100	99	92	77	61,5	67,5	69,5

p = 180 m/m

25	97	84	60,5	37	44	47,5
50	97	85	64	42,5	49	53
75	98	87	68	48	55	58
100	98	88	71,5	54	60	62,5

p = 25 m/m

25	97	84,5	59	35	41	45
50	97	85	62,5	40	46,5	50
75	98	86,5	66	45	52	55
100	98	87	68	49	55,5	57,5

Nous donnons les valeurs de log. CO/CI calculées d'après les résultats des mesures effectuées avec les filtres Vert - Bleu - Violet.

.../.

TABLEAU

Log. CO/CI

p = 720

Temps
exposition

Vert

Bleu

Violet

25	0,35	0,39	0,38
50	0,72	0,78	0,75
75	0,95	0,99	0,97
100	1,10	1,15	1,10

p = 360

25	0,21	0,23	0,23
50	0,43	0,46	0,42
75	0,67	0,69	0,69
100	0,80	0,83	0,80

p = 180

25	0,14	0,17	0,16
50	0,28	0,30	0,30
75	0,42	0,46	0,44
100	0,57	0,60	0,57

p = 90

25	0,12	0,13	0,13
50	0,23	0,26	0,25
75	0,34	0,37	0,37
100	0,43	0,47	0,45

p = 25

25	0,09	0,10	0,10
50	0,22	0,24	0,23
75	0,35	0,38	0,37
100	0,45	0,47	0,44

Si l'on observe ces tableaux, on constate que les valeurs de log. CO/CI sont proportionnelles à la durée de dégradation.

Dans l'oxygène sec, et pour une pression donnée, la vitesse de dégradation est donc proportionnelle à la concentration en pigment.

.../.

Comparons maintenant les valeurs de dégradation effectuées à différentes pressions ; il est intéressant de considérer la valeur de dégradation par unité de temps :

$$\text{soit : } \frac{\log. CO/CI}{T} = K$$

TABLEAU

10 (Log. CO/CI / t)



N = N → Naphtazol A.

Exposition : oxygène
H.R. = 0

Temps	Pression en m/m					
	0	25	90	180	360	720
25	0,044	0,040	0,052	0,068	0,092	0,156
50	0,048	0,048	0,052	0,060	0,092	0,156
75	0,045	0,050	0,049	0,061	0,092	0,132
100	0,046	0,047	0,047	0,060	0,083	
Valeur moyenne	0,045	0,046	0,050	0,062	0,090	0,148

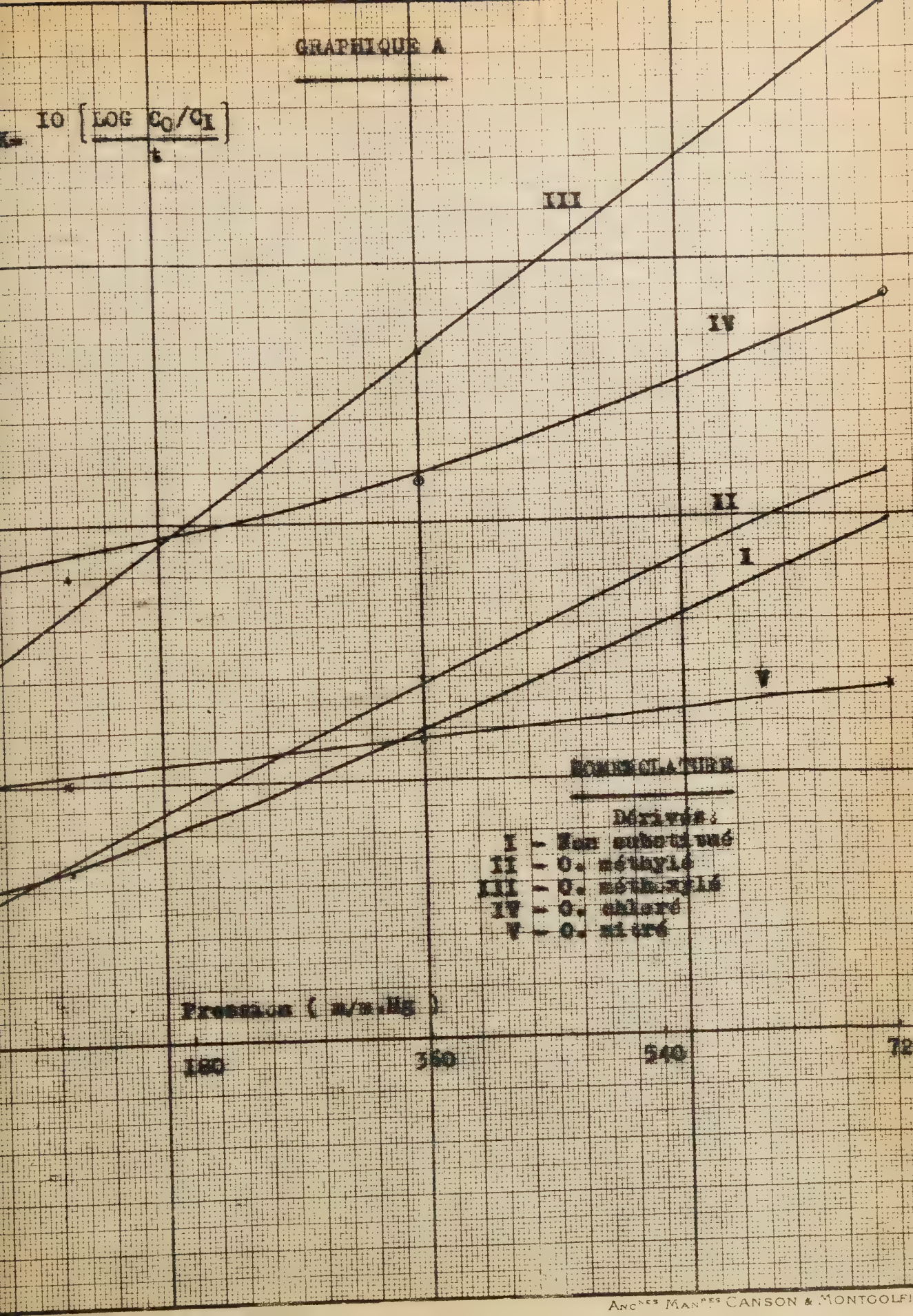
Le tableau ci-après représente des valeurs de K pour les pressions variables d'oxygène.

TABLEAU

Pression en m/m.	10 (Log. CO/CI / t) (filtre bleu)
0	0,045
25	0,046
90	0,050
180	0,062
360	0,090
720	0,148

GRAPHIQUE A

$$10 \left[\frac{\log C_0/C_1}{t} \right]$$



NOMENCLATURE

Dérivés:

- I - Non substitué
- II - O. méthyle
- III - O. méthyle
- IV - O. chloré
- V - O. nitre

Pression (m/m.Hg)

180

360

540

720

Nous pouvons alors représenter sur un graphique, la vitesse de dégradation en fonction de la pression d'oxygène, (de 0 à 700 m/m), (graphique A).

On constate que les points figuratifs s'alignent sensiblement. La droite ainsi définie coupe l'axe des ordonnées en un point qui représente précisément la valeur de la vitesse de dégradation dans le vide.

On peut conclure : la vitesse de dégradation est fonction linéaire de la pression d'oxygène, mais une partie du phénomène de dégradation ne peut pas être attribué à l'influence de ce gaz.

Nous avons procédé pour les dérivés substitués par Cl - OCH_3 - CH_3 - de la même façon que nous l'avons fait pour le dérivé non substitué sur le noyau.

Les tableaux ci-après résument : mesures et résultats.

/ DERIVE METHYLE -

TABLEAU I

Temps	CH_3 N = N					
	p = 720					
0	98	80,5	50	31,5	36	40
20	98,5	83	58,5	43	50	51,5
40	97,5	84,5	65	51,5	58	59,5
p = 360						
0	98	80,5	50	31,5	36	40
20	96,5	81	55,5	39	45	48,5
40	96,5	82	60	45	52	54

TABLEAU II

Temps	Pression :	CH_3 N = N		
		0	360	720
20		0,030	0,11	0,179
40		0,035	0,10	0,145
60		0,043		
Valeur moyenne =		0,036	0,105	0,162

.../

TABEAU

<u>PRESSION</u>	<u>10 (Log. CO/CI / t)</u>
= 720	0,162
360	0,105
0	0,036

On constate que le groupement CH^3 diminue légèrement la solidité du colorant.

o/ - DERIVE METHOXYLE -

TABEAU



<u>temps</u>	p = 720					
0	94	68	46,5	34	38,5	40
20	99	84,5	66,5	57,5	63	64
40	98	88,5	76,5	71	74,5	74
60	99	92	83	78	80	80
p = 360						
20	98,5	81	61	51	58	59
40	98	84	69	62	62	68
60	97,5	87	74,5	69	72,5	73
p = 90						
20	98	77,5	55	44,5	52	53,5
40	97	79,5	61,5	54	60	61
60	96	81,5	67	60,5	65	65,5

TABLEAU

10 (log. CO/CI / t)



<u>Temps</u>	<u>Pression :</u>	<u>0</u>	<u>90</u>	<u>360</u>	<u>720</u>
20		0,10	0,16	0,25	0,33
40		0,075	0,14	0,20	0,27
60		0,073	0,11	0,16	
Valeur moyenne =		0,087	0,135	0,20	0,30

TABLEAU

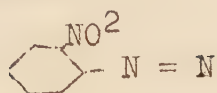
<u>Pression</u>	<u>10 (Log. CO/CI / t)</u>
720	0,30
360	0,20
90	0,135
0	0,087

On constate, sur le graphique A, que le coefficient angulaire de la droite représentative, est notablement plus élevé que pour le colorant non substitué.

.../.

30/ - DERIVE NITRE -

TABLEAU



p = 720

Temps

0	97	82	56,5	32,5	31	34,5
20	98,5	86,5	62	40	39,5	43
45	99	88	68	49,5	49	52
60	99	90	71,5	54	54	57
80	99,5	92	76	60	59	61

p = 360

20	99,5	84,5	60	40	38	40
40	98	86	62,5	45,5	45	46,5
60	98	87	67	50	50	51

p = 90

20	96,5	84	59	38	37	40
45	97	85	63,5	44	43,5	46,5
60	98	87,5	68	50	50	52
80	97,5	88	70	53,5	53	54,5

TABLEAU

$$\text{NO}_2$$


$$\text{N} = \text{N}$$

10 (Log. CO/CI / t)

<u>mps</u>	Pression :	<u>0</u>	<u>90</u>	<u>360</u>	<u>720</u>
20 H.		0,08	0,078	0,09	0,109
45		0,07	0,071	0,089	0,102
60		0,08	0,08	0,081	0,100
80		0,070	0,07		0,094
	Valeur moyenne =	0,075	0,075	0,087	0,101

TABLEAU

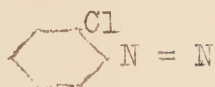
<u>pression</u>	<u>10 (Log. CO/CI / t)</u>
720	0,101
360	0,087
90	0,075
0	0,075

On constate, pour le dérivé nitré, que les valeurs obtenues pour pression d'oxygène = 0, ou pression d'oxygène = 720, diffèrent assez peu.

Sur le graphique (A), la droite représentative a un faible coefficient angulaire.

°/ - DERIVE CHLORE -

TABIEAU



p = 720

emps

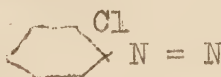
0	98,5	88,5	63	34	35	40
20	97	90	77	48,5	52	55,5
40	98,5	94,5	82	62,5	66	68

p = 360

20	98,5	91	71	46	48,5	52
40	98,5	93	78,5	57	60	62
50	98	94	81	62	64	66,5

TABIEAU

10 (Log. CO/CI / t)



Temps

Pression :

0

360

720

20 0,15 0,17 0,215

40 0,14 0,163 0,215

60 0,13 0,155

Valeur moyenne = 0,140 0,162 0,215

TABIEAU

Pression

10 (Log. CO/CI / t)

720 0,215

360 0,162

0 0,140

On constate, pour le dérivé chloré, d'une façon analogue à ce que l'on a observé pour le dérivé nitré, l'influence minime de la pression d'oxygène.



INTERPRETATION DES RESULTATS :

Le graphique (A) met clairement en évidence, l'influence exercée par les divers substituants.

Les substituants CH_3 et surtout O.CH_3 provoquent une accélération marquée du processus d'oxydation.

Pour les colorants portant un groupement Cl ou NO_2 au contraire, on constate une diminution de la sensibilité vis-à-vis de l'oxygène.

Ceci, d'ailleurs, ne veut pas dire que la résistance du colorant soit supérieure aux autres.

On comprendra mieux cette influence, si l'on considère le rapport entre la polarité des groupements et la vitesse relative d'oxydation photochimique : augmentation de la vitesse d'oxydation par les groupements O.CH_3 - CH_3 (substituants électro-positifs) et diminution au contraire par les substituants électro-négatifs (Cl - NO_2).

Considérons le noyau benzénique auquel est attaché le groupement substituant. A ce noyau est également fixé le groupement diazoïque. L'influence du groupement variable sur le groupement diazoïque peut être envisagée d'après les théories de la résonance ou d'une façon plus précise par les théories d'influence électrostatique.

Le groupement substituant considéré exerce son influence par l'intermédiaire des doubles liaisons des noyaux benzéniques.

La liaison simple, d'après LEWIS (2), peut être considérée comme la liaison de deux électrons, appelés fréquemment électrons; la distribution de ceux-ci autour de l'axe de liaison étant symétrique, aucune force ne restreint leur libre rotation.

La double liaison est essentiellement caractérisée par une plus forte capacité de polarisation, une réactivité chimique plus grande, et la possibilité d'existence des isomères géométriques.

Cette différence de comportement réside dans le fait qu'il existe, en plus des électrons, une paire supplémentaire d'électrons (électrons) d'énergie de liaison plus faible : cette paire d'élec-
.../.

rons étant distribuée assymétriquement autour de l'axe de rotation. Elle est donc moins fermement retenue, et est responsable de la réactivité et de la facilité de polarisation de la double liaison.

Si nous considérons maintenant la nature des produits de dégradation photochimique, nous constatons que c'est presque toujours sur le groupement chromophore qu'a porté la réaction, ce groupement étant en fait une liaison non saturée, c'est-à-dire possédant des électrons particulièrement réactifs.

Rappelons que V. HENRI (3) a montré que c'est le groupement qui absorbe le rayonnement qui subit la transformation photochimique.

Dans la série de colorant qui fait l'objet de cette étude, nous devons donc constater, suivant le groupement substituant, une influence variable sur les électrons du groupement azoïque. C'est ce que PRICE (4) nomme un "effet de champ".

Cet effet de champ détermine l'orientation que prendra un deuxième substituant du noyau benzénique. Il existe en outre, un effet "inductif", qui comme son nom l'indique, régit l'influence de la polarité d'un substituant sur la réactivité d'un deuxième, relié à lui par une suite de liaisons simples, ou multiples.

En ce qui concerne les dérivés aromatiques, ces deux effets peuvent manifester leur influence dans le même sens ou en sens contraire suivant la position relative des deux substituants du noyau aromatique.

Il est possible de calculer à partir des moments dipolaires, des distances et des angles des liaisons, la force de polarisation exercée par un groupement sur une suite de doubles liaisons, en particulier, sur les doubles liaisons du noyau benzénique.

HAMMETT (5) a trouvé, en reliant ces divers phénomènes, une règle simple qui précise l'influence des substituants sur la réactivité des composés aromatiques :

pour un substituant γ introduit sur un noyau benzénique en Méta ou Para d'un premier groupement R capable de réactivité dans une réaction particulière, la valeur (K_γ) du taux de réaction satisfait à la relation :

$$\log. K_\gamma - \log. K_H = \rho \cdot \sigma$$

ρ = constante de réaction dépendant du groupement R seulement.

σ = constante de substitution dépendant seulement de la nature et de la position du substituant



.../.

K_1 étant le taux de réaction du composé $C^6H^5 - R_1$ non substitué.

L'interprétation théorique de cette règle est la suivante :

la constante ρ correspond à la charge induite par le substituant γ et ρ à la susceptibilité du groupement R_1 .

Cette dernière constante est en rapport avec la charge électrique de l'atome ou des groupes d'atomes adjacents du noyau aromatique.

STEARNS (6), nous l'avons dit dans notre revue bibliographique, a essayé d'utiliser ces données dans une étude de la dégradation des colorants sur laine.

Cet auteur travaillait avec le Fadéomètre. Il n'opérait pas en atmosphère sèche.

Ces résultats conduisaient à un taux de réaction intermédiaire entre le 1er et le 2ème ordre, alors que dans une atmosphère sèche, ainsi que nous l'avons montré, la réaction est très sensiblement d'ordre 1. L'application de la règle de HAMMET à la dégradation de ces teintures n'était pas toujours satisfaisante.

Il a d'ailleurs vraisemblablement introduit une erreur dans ses calculs en ne tenant pas compte du fait que les droites représentant la dégradation en fonction de la pression d'oxygène ne passent pas par l'origine et coupent (pour une pression d'oxygène = 0) l'axe des ordonnées en des points variables suivant les colorants.

La règle de HAMMET devrait théoriquement être applicable aux dérivés Ortho et Para.

HAMMET objecte que pour les premiers, en raison de la proximité des deux groupements, il peut y avoir une déviation de leurs positions par rapport au noyau, et par conséquent, une perturbation dans la valeur de la constante ρ .

Nous avons voulu calculer dans le cas des dérivés Ortho que nous avons étudiés jusqu'à présent, les valeurs de $\log. K_1 - \log. K_2$ pour les substituants de natures variables.

K_1 = constante de réaction pour le dérivé substitué.

K_2 = constante de réaction pour le dérivé non substitué.

TABEAU

$$\text{Log. } (K_1/K_2) = \frac{(10 \text{ Log. CO/CI})}{t} - 10 \frac{(\text{Log. CO/CI})}{t}$$

<u>Nature du dérivé</u>	p = 720		p = 150	
dérivé ortho-nitré	- 0,59			
" ortho-chloré	- 0,127			
" ortho-méthoxylé	+ 0,225			
" ortho-méthylé	+ 0,041			

Ces chiffres sont très significatifs : la constante est négative pour les substituants électronégatifs, et positive pour les substituants électropositifs.

Ceci signifie que la résistance à l'oxydation photochimique est accrue par la présence des premiers et diminuée par les seconds.

Nous vérifierons plus loin, pour les dérivés Méta et Para, la validité de la règle de HAMMET.

On a toutefois, dès maintenant, bien mis en évidence l'influence des forces de polarisation et d'induction des divers substituants sur la vitesse de réaction de la double liaison du groupement azoïque.

CONCLUSIONS.-

Le mécanisme de la dégradation correspond principalement à une réaction de photooxydation influencée par la pression d'oxygène ; une partie du phénomène est cependant indépendante de la pression d'oxygène : elle correspond à la dégradation que l'on obtient sous vide ou même en l'absence de fibre cellulosique.

La sensibilité des colorants vis-à-vis de l'oxygène est augmentée par la présence sur le noyau benzénique d'un substituant électropositif.

o
o - o

.../.

- D - PRESSION d' OXYGENE et HUMIDITE RELATIVE VARIABLES -

Nous avons étudié dans le paragraphe précédent, l'action de l'oxygène. Nous nous proposons d'examiner l'influence de la vapeur d'eau, dans le processus de dégradation des colorants étudiés.

Nous avons recherché d'abord, si la seule vapeur d'eau en l'absence de tous gaz, exerçait une influence mesurable. Nous avons ensuite, effectué des expositions à différents états hygrométriques et à diverses pressions d'oxygène, dans des conditions aussi proches que possible de celles qui occasionnent la dégradation des teintures.

Nous nous sommes limités, pour cette étude, aux trois colorants qui présentent au point de vue de leur stabilité photochimique, des différences caractéristiques.

Nous avons choisi parmi nos teintures, celles qui ont été effectuées avec le Naphtazol A. copulé avec le diazoïque de l'aniline, de l'Ortho nitraniline, et celui de l'Ortho Anisidine.

Nous avons ainsi 3 colorants, dont deux représentent par leurs groupements, soit électronégatifs ou électropositifs, les tendances extrêmes vis-à-vis des réactions déjà étudiées.

- DERIVE NON SUBSTITUE -

Les résultats ci-après sont relatifs au dérivé non substitué exposé dans divers états d'équilibre hygrométrique.

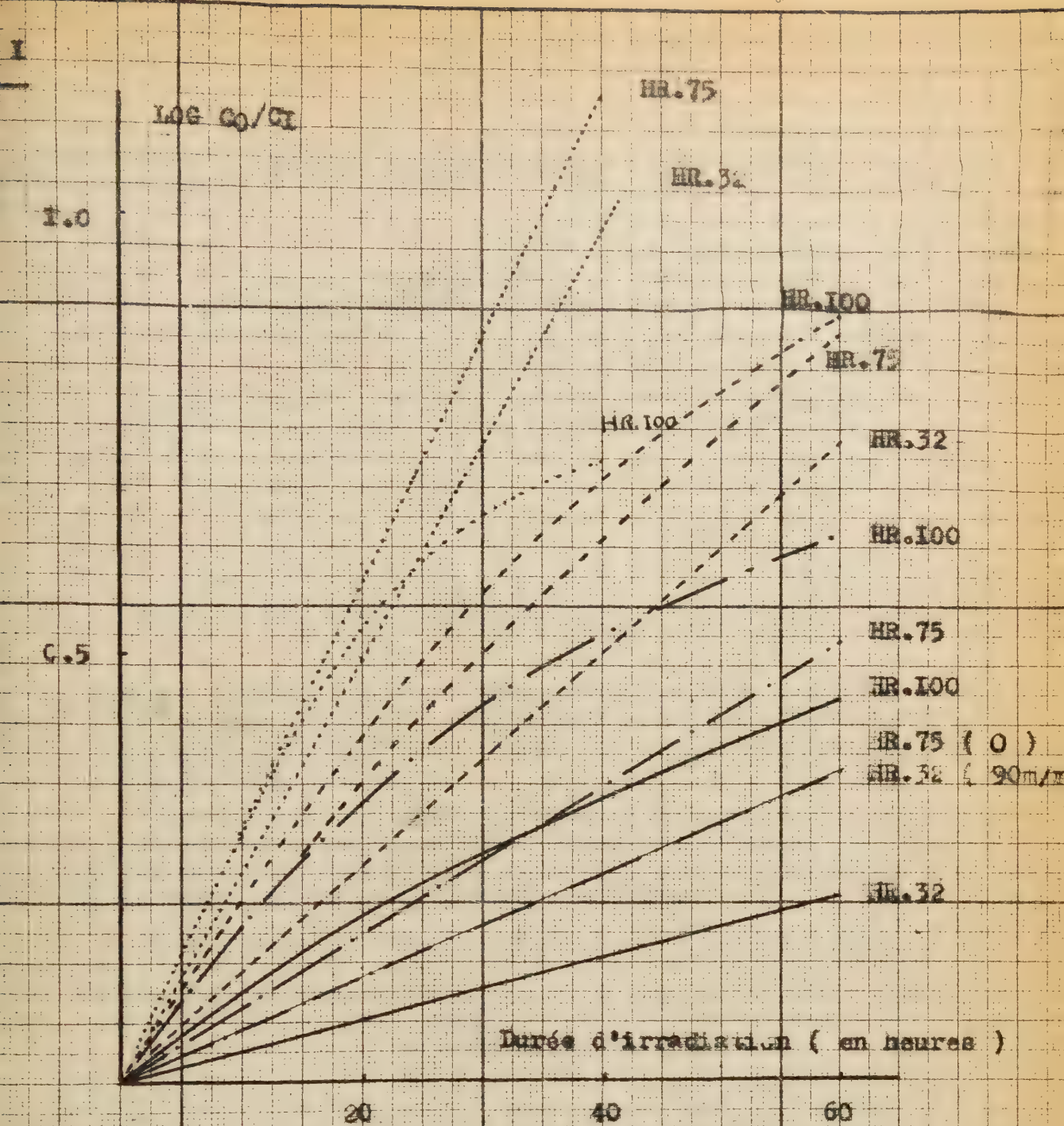
Colorant :  N = N → Naphtazol A.

H.R. = 32 %

- Pression oxygène = 0

	<u>Rouge</u>	<u>Orangé</u>	<u>Jaune</u>	<u>Vert</u>	<u>Bleu</u>	<u>Violet</u>
Facteur diffusion Type	97	84,5	57	31,5	37	41
Facteur diffusion Echant.						
irradié :						
20 h.	96	85	60	35	40	44
40	95	85	61	39,5	43	46
60	95	85	62,5	42	45,5	47,5

.../.



Durée d'irradiation (en heures)

NOMENCLATURE

Dérivés Non substitués:

Exposition à $p=0$

- $p=90\text{m/m}$ - - - - -
- $p=360\text{m/m}$ - . - . -
- $p=720\text{m/m}$

H.R. = 75 %

- Pression oxygène = 0

Facteur diffusion échantillon irradié :	<u>Rouge</u>	<u>Orangé</u>	<u>Jaune</u>	<u>Vert</u>	<u>Bleu</u>	<u>Violet</u>
20 H.	95	85	59	37	42	46
40	94	84,5	62	43	47,5	50,5
60	93,5	84	64,5	47	51	52

H.R. = 100 %

- Pression oxygène = 0

20 H.	95	84,5	62	41	45	48
40	93	84	63	44,5	48,5	51
60	93	83	63,5	47,5	53,5	53

Les mesures faites au maximum d'absorption, soit à l'aide du filtre bleu, permettent par application de la formule utilisée précédemment, formule 2, de tracer les courbes de Log. CO/CI, en fonction du temps (figure I).

Ces courbes ont une allure peu différente de celles obtenues à l'aide des valeurs de dégradation dans le vide et l'oxygène. Seule une légère courbure les distingue des précédentes ; on l'attribuera à l'action de la vapeur d'eau.

Nous donnons ci-dessous le tableau de ces valeurs.

TABLEAU

p O₂ = 0

Log. CO/CI

Temps d'exposition

ETAT HYGROMETRIQUE

	<u>0 % (x)</u>	<u>32 %</u>	<u>75 %</u>	<u>100 %</u>
10 H.	0,044	0,035 [ⓧ]	0,065 [ⓧ]	0,10 [ⓧ]
20	0,088	0,075	0,13	0,20
40	0,18	0,15	0,265	0,32
60	0,28	0,22	0,36	0,45

(x) - Valeurs calculées à partir des données du paragraphe précédent
[ⓧ] - Valeurs calculées par intrapolation linéaire.

Nous pouvons donc nous servir de la même méthode d'étude puisque la formule reste valable dans le cas présent :

$$\frac{\log. \frac{CO}{CI}}{t} = K.$$

Nos expositions ont été effectuées sous divers états hygrométriques, et à des pressions d'oxygène variables.

Les résultats des mesures sont exposés ci-dessous.

Etat hygrométrique = 32 %

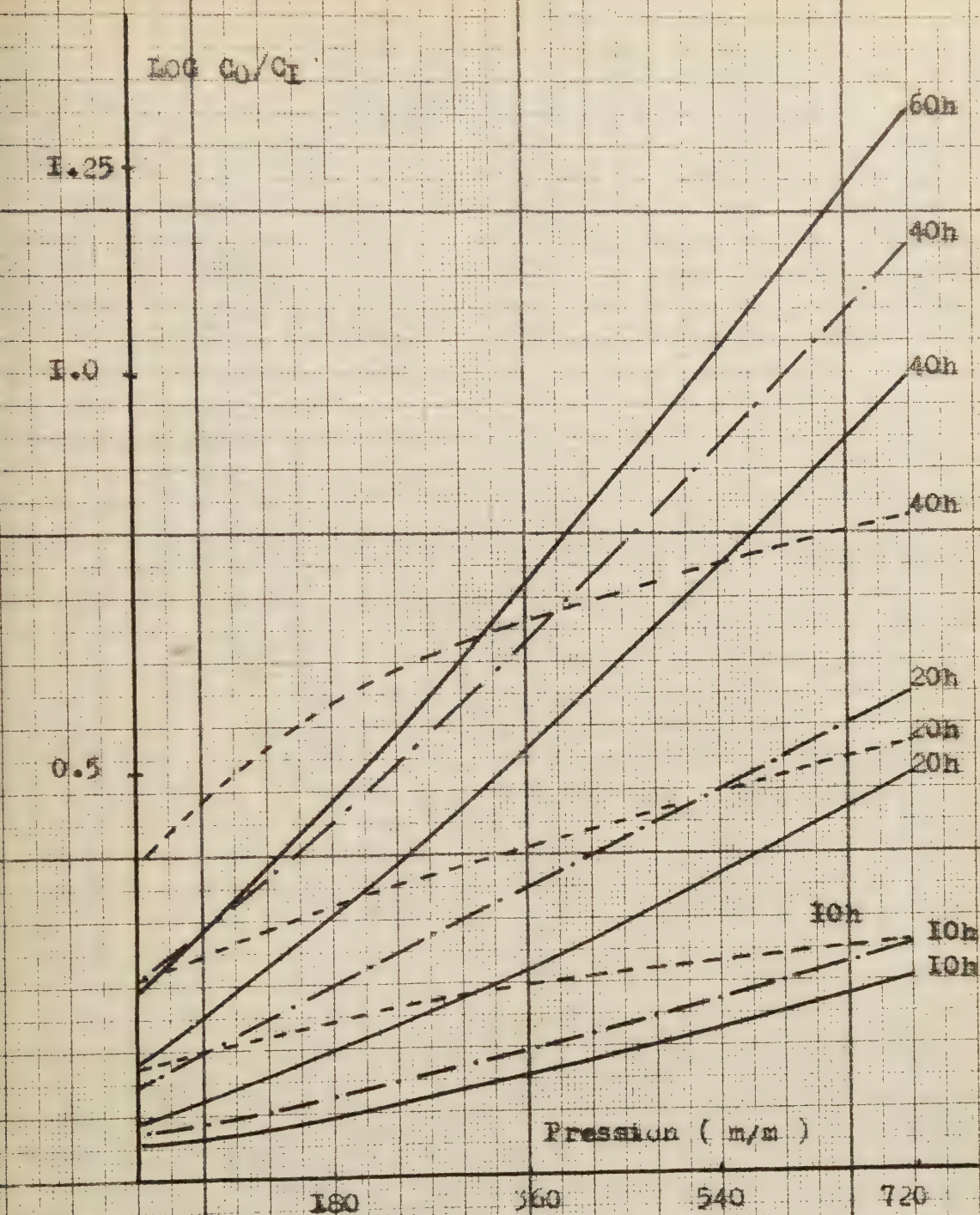
Pression d'oxygène = 90 m/m.

<u>Temps d'exposition</u>	<u>Rouge</u>	<u>Orangé</u>	<u>Jaune</u>	<u>Vert</u>	<u>Bleu</u>	<u>Violet</u>
10 H.	94	80	56	33,5	39	42
20	94	81	58	35,5	41	43
40	95	83	60	40	46	48
60	96	84	63,5	46	51	53

Etat hygrométrique = 32 %

Pression d'oxygène = 360 m/m.

<u>Temps</u>						
10 H.	94	82	57	36	41,5	43
20	95	83	60,5	41	46,5	49
40	96	85	66	51	57	58
60	96,5	87	72,5	58	62,5	63



ANNEXE

Dérivé Non substitué:

Exposé à Etat hygrométrique 32	-----
Exposé à Etat hygrométrique 75	-.-.-.-
Exposé à Etat hygrométrique 100	- - - -

Etat hygrometrique = 32 %

Pression d'oxygène = 720 m/m.

emps

10 H.	95	82	60	41	46,5	49
20	96,5	85	68	52	56	58
40	97	87	76	66	69	71
60	97,5	90	79	69	71	72

Le tableau ci-dessous donne les résultats interprétés :
valeurs de $\log. \frac{CO}{CI}$ en fonction de la durée de dégradation.

TABLEAU

Etat hygrometrique : 32 %

emps

xposition

PRESSION d' OXYGENE

	<u>0</u>	<u>90 m/m</u>	<u>360 m/m</u>	<u>720 m/m</u>
10 H.	0,035	0,06	0,12	0,25
20 H.	0,075	0,13	0,25	0,50
40 H.	0,15	0,24	0,53	1,03
60 H.	0,22	0,36	0,74	1,35

Ces résultats, portés sur le graphique (II) figurant la relation entre les valeurs de $\log. CO/CI$ et la pression, à Etat Hygrométrique constant, soit ici 32 %, indiquent que la relation est la même, qu'il s'agisse d'un gaz sec ou de gaz à un état hygrométrique constant, et différent de zéro.

On peut alors porter les valeurs de $\log. CO/CI$ sur un diagramme pour un état hygrométrique donné, en les représentant sous la forme :

$$10 \left\{ \frac{\log. \frac{CO}{CI}}{t} \right\}$$

de la même façon qu'il a été fait pour les gaz secs.

.../.

On observera seulement entre les droites précédemment tracées, et celles de l'étude présente, une différence de pente et d'ordonnée à l'origine.

Ces résultats permettront de déterminer la vitesse d'oxydation pour des états hygrométriques variables.

Il était nécessaire de posséder un nombre suffisant de chiffres significatifs : aussi avons-nous effectué des essais complémentaires à d'autres états hygrométriques.

1° / - EXPOSITION à ETAT HYGROMETRIQUE 75

ETAT HYGROMETRIQUE 75 %

Pression d'oxygène : 90 m/m.

Nombre d'heures d'exposition	Rouge	Orangé	Jaune	Vert	Bleu	Violet
10 H.	94,5	81	57	34	39,5	42,5
20	94	81	59	38,5	43,5	47
40	95	82	62,5	44	49,5	52
60	96,5	85	67	52	56,5	58,5

Pression d'oxygène : 360 m/m.

10 H.	95	81	58	36,5	42	45,5
20	96	83	63	45,5	50,5	54,5
40	96,5	87	71	57,5	61,5	63,5
60	96,5	89	75,5	64,5	68,5	69,5

Pression d'oxygène : 720 m/m.

10 H.	97	83,5	62	42	48	50,5
20 H.	98	86	69	55	60	61
40 H.	100	92,5	79,5	69,5	72,5	74
60 H.	100	93	82,5	74	76,5	78

2° / - EXPOSITION à ETAT HYGROMETRIQUE 100

ETAT HYGROMETRIQUE : 100 %

Pression d'oxygène : 90 m/m.

Temps d'exposition	Rouge	Orangé	Jaune	Vert	Bleu	Violet
10 H.	96	81,5	59	38	44	47,5
20 H.	97	83,5	62	43,5	50	53
40 H.	97,5	86	67	51,5	57	60
60 H.	97,5	87	69	55,5	60,5	63

Pression d'oxygène : 360 m/m.

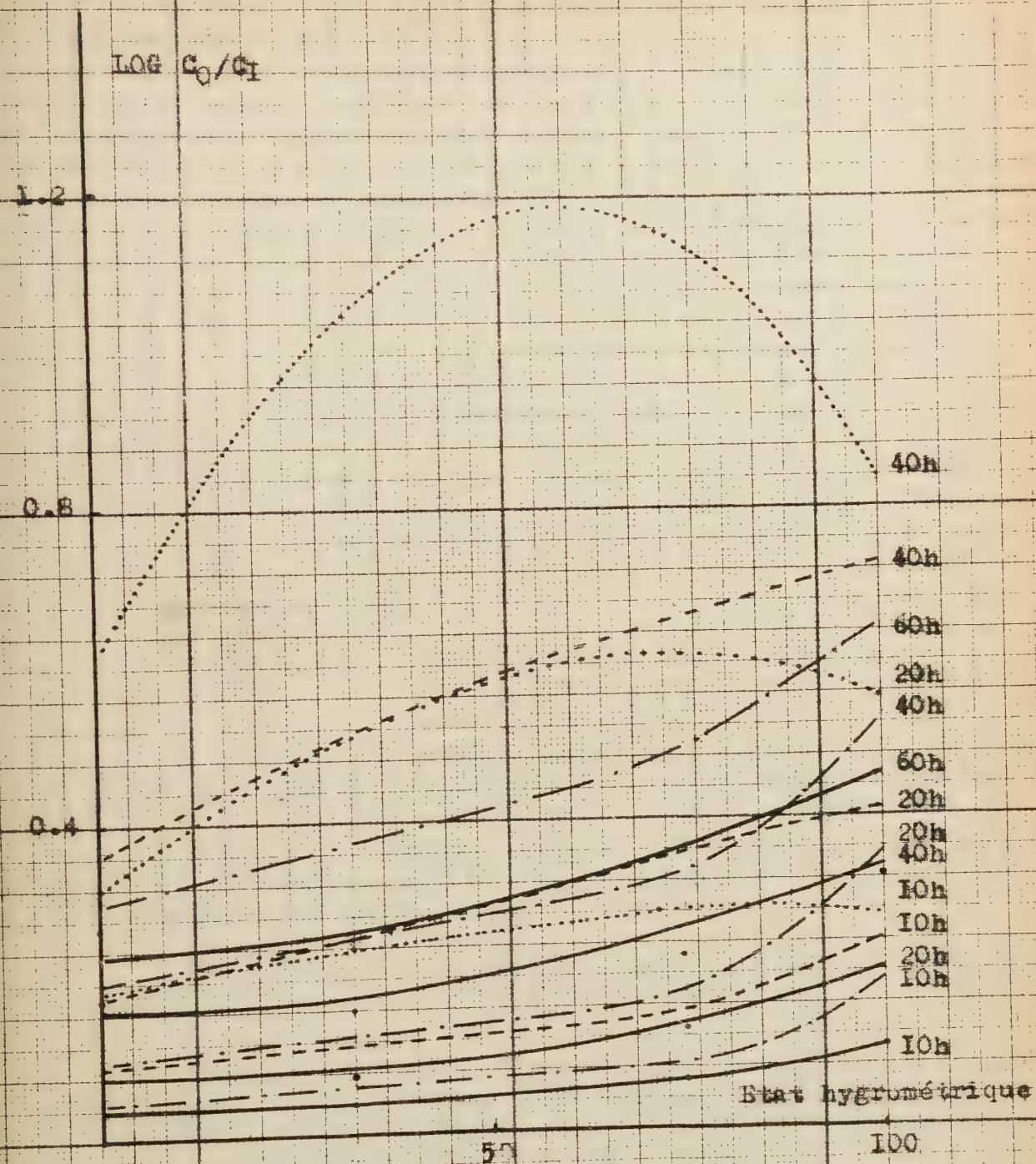
10 H.	95	82	60	41	46,5	49
20 H.	95,5	82,5	63,5	47	52	55
40 H.	97	88	71,5	59,5	63,5	65,5
60 H.	97,5	90	76	66	69	71,5

Pression d'oxygène : 720 m/m.

10 H.	95	81,5	60,5	42	47,5	50,5
20 H.	96	85	67	53,5	58	60,5
40 H.	97	89,5	75	64,5	68	70
60 H.	98	92,5	81	73	75	76,5

Les valeurs de $\log. \frac{CO}{OI}$ seront les suivantes :

.../.



NOMENCLATURE

Dérivé Non substitué:

Exposé à

 $p = 0$ $p = 90$ $p = 360$ $p = 720$

ETAT HYGROMETRIQUE 75 %

PRESSION d' OXYGENE

Nombre
d'heures
exposition

	p = 0	90 m/m.	360 m/m.	720 m/m.
10	0,065	0,08	0,145	0,29
20	0,13	0,17	0,36	0,61
40	0,265	0,33	0,675	1,15
60	0,36	0,52	0,88	1,2

ETAT HYGROMETRIQUE 100 %

10	0,10	0,19	0,24	0,28
20	0,20	0,35	0,40	0,55
40	0,32	0,54	0,72	0,83
60	0,45	0,64	0,90	1,15

On voit par les tracés ci-après (graphique II), que les relations $\log. CO/CI$ à état hygrométrique 75 et 100, suivent la même loi linéaire que celle énoncée pour l'état hygrométrique 32.

Nous possédons maintenant, toutes les données nécessaires à l'étude de la variation de la vitesse de dégradation pour des états hygrométriques différents.

Nous avons tracé les courbes de $\log. CO/CI$ en fonction des Etats hygrométriques, à pression d'oxygène constante + : 0 , 90 , 360 et 720 m/m. Hg.

Le graphique (III) qui représente ces résultats, montre que la dégradation à pression = 0 croît avec l'état hygrométrique. Cette augmentation devient sensible pour les courbes correspondant à la pression d'oxygène = 90 m/m.

On observe en outre, une diminution de la convexité des courbes correspondant à une pression d'oxygène = 360 m/m. Dans ce même graphique, où sont figurées les courbes de dégradation effectuée sous une pression d'oxygène de 720 m/m. on constate qu'il existe une humidité relative pour laquelle la dégradation est maximum.

.../.

INTERPRETATION DES RESULTATS.--

Reprenons les courbes tracées sur les diagrammes (II) représentant les valeurs de dégradation en fonction de la pression d'oxygène à l'état hygrométrique constant. Ce sont des droites dont la pente diffère suivant l'état hygrométrique. Nous avons calculé les valeurs pour différentes durées de dégradation (t) de la pente des droites représentatives de la vitesse d'oxydation, soit :

$$\left\{ \frac{10 \log. \frac{CO}{CI}}{t} \right\}_{p = 720} - \left\{ \frac{10 \log. \frac{CO}{CI}}{t} \right\}_{p = 0} = \alpha$$

en fonction de la pression.

Cette expression représente bien le coefficient angulaire de chaque droite. On sait que pour toute équation linéaire, celui-ci est égal à .

$$\alpha = \frac{y_1 - y_0}{x_1 - x_0}$$

or, dans le cas étudié :

$$x_0 = 0$$

et $x_1 = \text{constante}$ pour toutes les teintures.

L'expression se réduit donc, en choisissant convenablement les unités, à la relation simple :

$$\alpha = y_1 - y_0$$

$$\text{Valeur de : } \left\{ \frac{10 \log. \frac{CO}{CI}}{t} \right\}_{p = 720} - \left\{ \frac{10 \log. \frac{CO}{CI}}{t} \right\}_{p = 0}$$

Nombre d'heures	ETATS HYGROMETRIQUES			
	0 %	32 %	75 %	100 %
10	0,11	0,21	0,22	0,17
20	0,11	0,21	0,24	0,17
40	0,10	0,215	0,22	0,13
60	0,095	0,18		
Moyenne :	0,10	0,21	0,23	0,15

On constate les différences surprenantes dans les valeurs des pentes : alors que pour un état hygrométrique de 100 % la pente est sensiblement égale à celle du gaz sec, pour les humidités relatives intermédiaires, soit 32 et 75 %, les valeurs de la pente sont beaucoup plus élevées, soit approximativement le double des précédentes.

Pour tracer une courbe présentant un certain degré de précision, le nombre de points dont nous disposons est insuffisant. Il a été possible de déduire, en interpolant le graphique III, un certain nombre de valeurs de $\frac{CO}{CI}$.

En voici les résultats pour les humidités relatives
0 - 60 - 65 %.

$$\text{Log. } \frac{CO}{CI}$$

ETAT HYGROMETRIQUE 50 %

Nombre d'heures	<u>p = 0</u>	<u>p = 90</u>	<u>p = 360</u>	<u>p = 720</u>
10	0,05	0,06	0,15	0,29
20	0,11	0,14	0,31	0,60
40	0,21	0,27	0,60	1,17
60	0,31	0,41	0,85	

ETAT HYGROMETRIQUE 60 %

10	0,05	0,065	0,16	0,30
20	0,12	0,15	0,34	0,62
40	0,23	0,285	0,65	1,17
60	0,32	0,45	0,87	

ETAT HYGROMETRIQUE 65 %

10	0,07	0,075	0,17	0,30
20	0,135	0,165	0,35	0,62
40	0,25	0,30	0,66	1,18
60	0,33	0,45	0,87	

Valeurs calculées par intrapolation.

.../.

RE IV

K_1 vitesse d'oxydation

0.25
0.20
0.10

$p = 720$

Etat hygrométrique

50

1000

RE V

$10 \left[\frac{\log C_0 C_1}{t} \right]$

$100 (1 - C_1/C_0)$

40

0.2
0.1

20

Eau retenue par la fibre en gr. %

10

20

calculées à partir des données d'URQUHART & WILLIAMS (7)

A partir de ces données, on pourra calculer les valeurs de :

$$\left\{ \frac{10 \log. \frac{CO}{CI}}{t} \right\}_{p=720} - \left\{ \frac{10 \log. \frac{CO}{CI}}{t} \right\}_{p=0}$$

Elles figurent dans le tableau ci-dessous :

Nombre d'heures	Etats hygrométriques		
	50 %	60 %	65 %
10	0,24	0,250	0,24
20	0,24	0,250	0,24
40	0,235		0,23
Moyenne :	0,238	0,250	0,24

Le résultat global de ces calculs sera donc :

Etat hygrométrique %	
0	0,103
32	0,20
50	0,238
60	0,25
65	0,24
75	0,230
100	0,15

Ces chiffres montrent la valeur de la pente des différences droites représentatives de la vitesse d'oxydation en fonction de la pression d'oxygène, croît, passe par un maximum, puis décroît. Le graphique IV représente ces variations.

.../.

Comment expliquer une telle variation de vitesse d'oxydation en fonction du degré hygrométrique ? S'agit-il d'une aggrégation du pigment sous l'influence de la vapeur d'eau ? Nous ne le croyons pas, car dans ce cas, les courbes de $\log. CO/CI$ en fonction de l'état hygrométrique à diverses pressions, devraient avoir des courbures de même sens, l'oxygène n'ayant aucune part dans ces phénomènes ; un tel effet d'oxydation ne se produit, en général, que dans des conditions bien spéciales de température et de pression de la vapeur d'eau.

L'examen du graphique III, dont les courbes sont relatives aux pressions 0 et 90 m/m., montre, nous l'avons déjà vu, que leur convexité est tournée vers le bas, contrairement à ce qui se passe pour les pressions d'oxygène élevées.

De plus, nous avons calculé à partir de ces données, les valeurs de la dégradation totale à la pression de 720 m/m., qui sera exprimée sous la forme :

$$100 (1 - CI/CO).$$

Cette expression prend sa valeur maximum pour une humidité relative de l'ordre de 60 - 65 % ; c'est précisément la valeur qui détermine le point culminant représentant la vitesse de dégradation en fonction de l'humidité relative (voir le tableau ci-dessous).

<u>p O₂ = 720 m/m.</u>		
<u>Humidité relative</u>	<u>(10 log. CO/CI/t)</u>	<u>% colorant détruit = (100 (1 - CI/CO))</u>
0	0,148	29
32	0,25	44
50	0,29	48
60	0,30	49
65	0,305	50,5
75	0,29	48
100	0,25	44

L'interprétation de ces colorants permet d'envisager le phénomène de dégradation de la manière suivante.

Il existe deux types de réactions de dégradation, la première ayant lieu dans le vide, la deuxième en présence d'oxygène, ce que nous avons vu dans les premiers paragraphes de ce chapitre.

.../.

Il existe, de plus, dans le vide, un taux d'humidité relative qui favorise au maximum la réaction, et qui inversement, inhibe la réaction se produisant dans l'oxygène. C'est donc l'action de la vapeur d'eau sur les deux types de réaction qui produit les effets observés précédemment.

La dégradation augmente bien avec l'humidité relative mais le phénomène est, en fait, plus complexe, comme le suggère l'exemple suivant.

Nous avons calculé les valeurs de dégradation à une pression de 150 m/m. voisine de celle de la pression partielle de ce gaz, dans l'air ; les résultats sont communiqués dans le tableau ci-dessous

Etat hygrométrique	10 ($\frac{\text{Log. CO/CI}}{t}$)	100 (1 - CI/CO)
0	0,058	12,5 %
32	0,080	16 %
60	0,100	21 %
75	0,120	24 %
100	0,200	36 %

On voit que pour cette pression d'oxygène, le phénomène se présente de façon nettement différente ; les valeurs de la dégradation totale exprimée sous la forme $100 (1 - \text{CI/CO})$ ne présentent pas un maximum pour décroître ensuite, mais au contraire croissant régulièrement lorsque l'état hygrométrique varie de 0 à 100.

Si l'on trace la courbe des valeurs Log. CI/CO en fonction des quantités d'eau en grammes retenues par 100 grs de fibre, à l'état d'équilibre avec l'atmosphère ambiante, on constate que la relation est linéaire ; si l'on substitue les valeurs de $(100 (1 - \frac{\text{CI}}{\text{CO}}))$ à celles de log. CO/CI , la courbe présente un tracé sensiblement identique. Ceci est dû au fait que la formule $1 - \frac{\text{CI}}{\text{CO}}$ est équivalente à l'expression $1 - e^{-\text{Log. e CO/CI}}$. Or cette dernière, pour des valeurs petites de Log. CO/CI , est égale à Log. CO/CI , ce qui permet d'écrire pour des valeurs faibles :

$$\text{Log. CO/CI} = K (1 - \frac{\text{CI}}{\text{CO}})$$

II - DERIVE NITRE -

Les résultats précédents correspondent, nous le rappelons, aux mesures de dégradation effectuées sur le colorant non substitué.

Nous avons ensuite procédé à des expositions sous l'arc, des tissus dont la teinture a été effectuée avec le colorant portant un groupement nitré en ortho du groupement azotique.

Nous donnons ci-dessous, les résultats de ces expositions, pour divers états hygrométriques, et à pression d'oxygène nulle.

Etat hygrométrique = 32 %

Pression d'oxygène = 0

<u>Nombre d'heures d'exposition</u>	<u>Rouge</u>	<u>Orangé</u>	<u>Jaune</u>	<u>Vert</u>	<u>Bleu</u>	<u>Violet</u>
0	97	82	56,5	32,5	31	34,5
20	97	84	61	39	38	41
40	93	83	65	46	44	47

Etat hygrométrique = 75 %

20	97	84,5	62,5	41	40	42,5
40	95	83,5	66	48,5	47,5	48

Etat hygrométrique = 100 %

20	95	85	64	42	38	41
40	92,5	83	67,5	49,5	45,5	48

D'autres essais de dégradation ont été effectués à pressions 360 et 720 m/m. Nous savions, en effet, que la dégradation du colorant non substitué variait linéairement avec la pression d'oxygène pour une humidité relative donnée ; de plus, il avait été observé que la relation était également linéaire pour les colorants substitués dégradés dans l'oxygène sec. Tout laissait donc supposer qu'il en serait de même pour ces derniers lorsque la dégradation est effectuée dans l'oxygène à des humidités relatives variables.

Etat hygrométrique = 32 %						
Pression O ₂ = 360 m/m.						
Nombre heures exposition	Rouge	Orangé	Jaune	Vert	Bleu	Violet
20	97	86	64	40	39	41
40	96	88	68	47	46	48
Etat hygrométrique = 75 %						
Pression O ₂ = 360 m/m.						
20	97	88	65	42	39,5	43
40	97	90	72	51	49	51,5
Etat hygrométrique = 100 %						
Pression O ₂ = 360 m/m.						
20	99	89	65,5	42	39,5	43
40	97	90	71	50	47,5	50,5

Etat hygrométrique = 32 %						
Pression O ₂ = 720 m/m.						
Nombre heures exposition	Rouge	Orangé	Jaune	Vert	Bleu	Violet
20	98,5	87	63	42,5	42	43,5
45	98,5	88	68	50	49	50
60	99	91,5	74,5	56	56	57
80	99	92	76,5	60	59,5	60
Etat hygrométrique = 75 %						
Pression O ₂ = 720 m/m.						
25	98,5	89	67,5	46	45	50,5
40	98	91,5	74	56	54	60
60	99	92,5	78	63	62	66
80	99	94,5	82,5	68,5	68	71
Etat hygrométrique = 100 %						
Pression O ₂ = 720 m/m.						
20	99	91,5	71	48	44	49
45	99,5	94,5	78,5	60	55,5	60,5
60	100	96,5	82,5	66	62,5	67,5
80	100	97	85	70	68	71

Nous avons calculé à l'aide de ces résultats, les valeurs correspondantes de :

$$10 \text{ Log. } \frac{CO}{CI} / t$$

.../.

10 (Log. CO/CI/t)				
Etat hygro- métrique	0	Pression en m/m. 360	720	
0	- 0,080	- 0,090	- 0,109	
	- 0,070	- 0,089	- 0,102	
	- 0,080	- 0,081	- 0,100	
	Moyenne 0,076	Moyenne 0,087	Moyenne 0,103	
32	- 0,095	- 0,105	- 0,135	
	- 0,0875	- 0,095	- 0,102	
	x - 0,090	x - 0,097	- 0,106	
	Moyenne 0,089	Moyenne 0,099	Moyenne 0,114	
75	- 0,110	- 0,125	- 0,148	
	- 0,105	- 0,117	- 0,150	
	x - 0,100	x - 0,116	- 0,136	
	Moyenne 0,105	Moyenne 0,119	Moyenne 0,144	
100	- 0,090	- 0,125	- 0,165	
	- 0,092	- 0,115	- 0,140	
	x - 0,091	- 0,120	- 0,140	
	Moyenne 0,091	Moyenne 0,120	Moyenne 0,148	

x Valeurs calculées par extrapolation graphique

RE VI

$$0.15 \quad 0.10 \quad \left[\frac{\log C_0/C_I}{t} \right]$$

0.10

NOMENCLATURE

Dérivé nitré:

Exposé à $p = 0$ —
 $p = 360$ —
 $p = 720$ —

Etat hygrométrique

50

100

RE VII

0.06 $K = \text{vitesse d'oxydation}$

0.04

0.02

$p = 720$

$p = 360$

Etat hygrométrique

50

100

On peut figurer ces résultats sous forme de droites
 $10 (\log. CO/OI/t) = f(p O_2)$, à état hygrométrique constant.

On a tracé les courbes de $10 (\log. CO/OI/t) = f$ (état hygrométrique) à pression d'oxygène constante. Le graphique (VI) donne de telles courbes, pour les pressions 0, 360 et 720 m/m.

La première de celles-ci présente une nette concavité par rapport à l'axe des abscisses, tandis que les deux autres correspondent à des pressions 360 et 720 m/m., rectilignes sur une première partie, sont faiblement incurvées pour les états hygrométriques importants.

La vitesse d'oxydation (fig. VII) est dans tous les cas peu sensible à la vapeur d'eau. En effet, les courbes représentatives de $10 \log. CO/OI/t$, en fonction des états hygrométriques sont parallèles à la courbe tracée pour la pression nulle, sur une grande partie du tracé. L'accroissement de la dégradation oxydante, à partir de l'état hygrométrique nul est donc peu marqué. Au contraire, pour des pressions faibles ou nulles, cet accroissement est notablement plus marqué.

Pour ce dérivé, le processus de dégradation dans le vide serait le plus influencé pour la vapeur d'eau, dans le domaine des états hygrométriques allant de 0 à 65 % environ. Ensuite ce serait la dégradation oxydante qui serait influencée par la vapeur d'eau.

Le tableau suivant donne les valeurs de l'accroissement de la dégradation aux pressions 0, 360 et 720 m/m. à divers états hygrométriques.

$10 (\log. CO/OI/t)$				
Pressions	Humidités relatives			
	32	75	100	
360	0,012	0,032	0,033	
720	0,011	0,041	0,045	
0	0,012	0,029	0,015	

On constate que le maximum de dégradation à une pression nulle a lieu pour un état hygrométrique de 65 % environ, qui était celui du maximum de dégradation pour le dérivé non substitué à une pression de 720 m/m.

Les résultats précédents mettent en évidence le peu d'influence pour un colorant portant ce groupement de l'action de l'oxygène conjugué avec celui de la vapeur d'eau.

o
o - o

II - DERIVE METHOXYLE -

Nous sommes ensuite passés à l'étude du colorant portant le groupement méthoxylé, toujours dans la même position ortho par rapport au groupement diazoïque.

Nous donnons dans le tableau suivant, les résultats des mesures colorimétriques des teintures de ce colorant, avant et après irradiation.

On remarquera que les temps d'exposition sont relativement plus courts, en raison de la fugacité de ce colorant.

.../.

Etat hygrométrique = 32 %

Temps exposition	Rouge	Orangé	Jaune	Vert	Bleu	Violet
	P. O ₂	= 0				
0	94	68	46,5	34	38,5	39,5
10 h.	94	70	49	39	43	44
20 h.	95	73	52,5	43	47,5	48,5
40 h.	96	76	58	50	53,5	54

P. = 360 m/m.

10	95	73	54,5	44	48	49
20	96,5	78,5	61	52	56	57
40	98	84,5	69,5	62	66	66,5

P. = 720 m/m.

10	96	76	56	45	52	52,5
20	98,5	82	63,5	56	63	62,5
40	100	90	78,5	72,5	76	76,5

Etat hygrométrique = 75 %

Temps exposition	Rouge	Orangé	Jaune	Vert	Bleu	Violet
P. O ₂	=	0				
10 h.	94	70	51	40	44	45
20 h.	95	73,5	54	46,5	51	51
40 h.	95	78	62	57	60,5	58

P. = 360 m/m.

10 h.	96	74	54	44	50	50
20 h.	97,5	80	62,5	54,5	60,5	61
40 h.	99,5	88	74	68	72,5	73,5

P. = 720 m/m.

10 h.	97	87	60	50	56	58
20 h.	98	86	72,5	66,5	70,5	72
30 h.	99,5	90	80,5	75,5	79	80

.../.

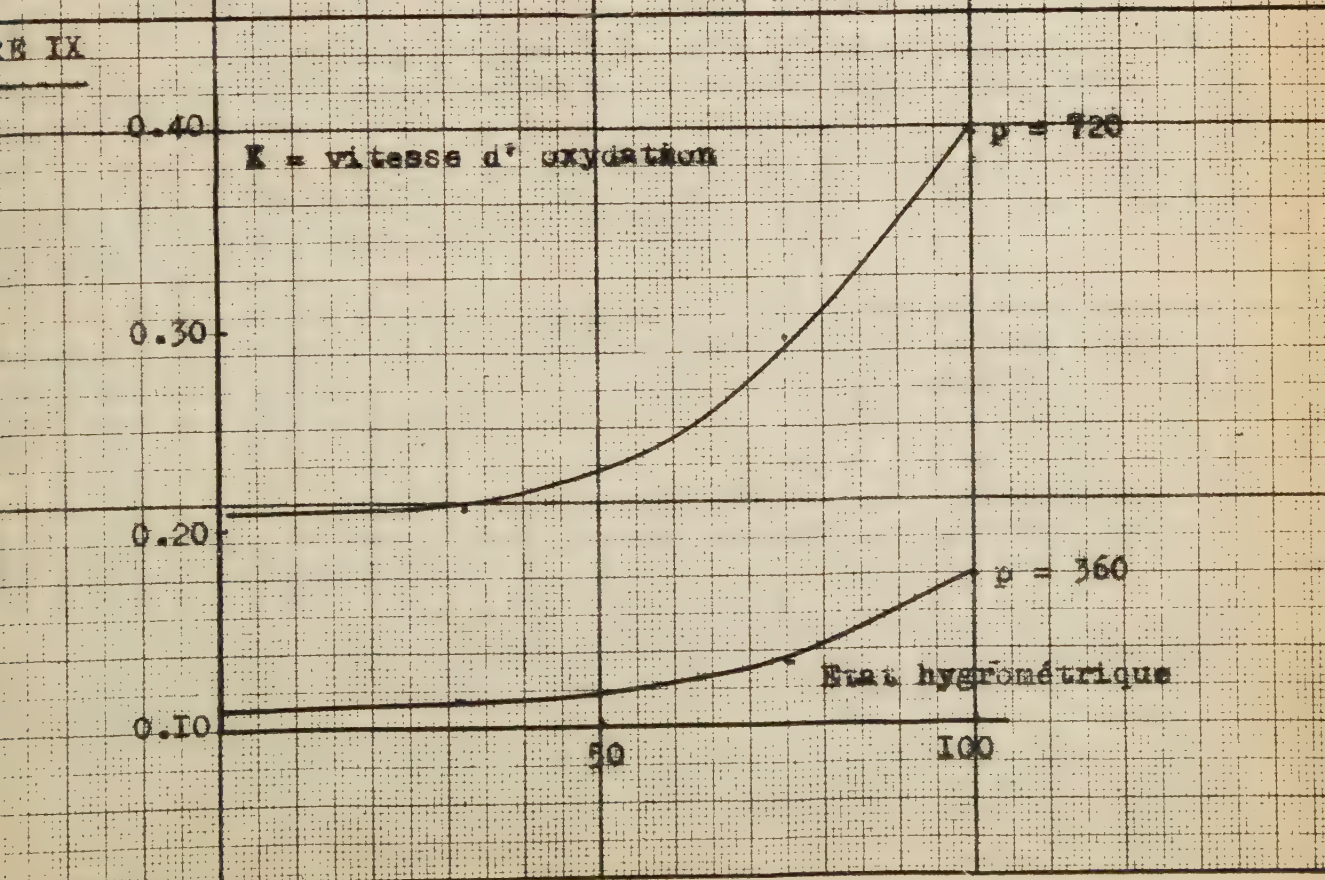
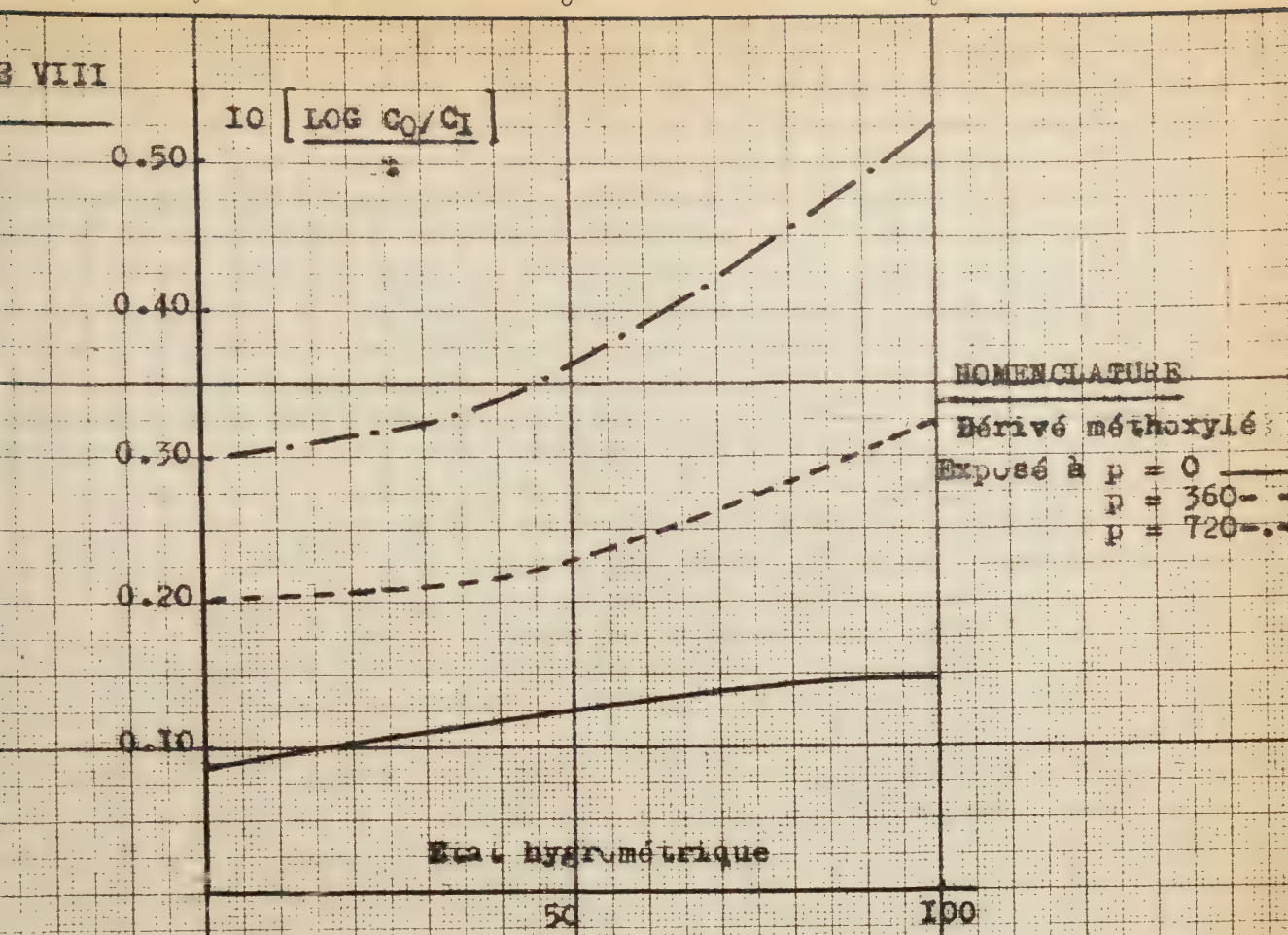
Etat hygrométrique = 100 %						
Temps exposition	Rouge	Orangé	Jaune	Vert	Bleu	Violet
P. O ₂ = 0						
10 H.	94	69	48,5	41	45	45
20 H.	94	72,5	52	46	50,5	50,5
40 H.	94	75	58	54	56,5	55
P. = 360 m/m.						
10 H.	96	80	60	50	55	56
20 H.	98	81,5	64,5	58	64	65
40 H.	99,5	89	75,5	70,5	74,5	75
P. = 720 m/m.						
10 H.	96,5	80	61,5	52	58,5	58,5
20 H.	98,5	87	75	70,5	75	75,5
40 H.	100	92	83	79,5	83	84,5

Interprétation des résultats.

Nous avons exprimé la dégradation sous la forme habituelle:

10 Log. CO/CI/t

Etat hy- grométrique	Pression en m/m.		
	0	360	720
0	Moyenne 0,090	0,200	0,300
32	0,11	0,23	0,35
	0,11	0,225	0,32
	0,095	0,195	0,280
	Moyenne 0,105	Moyenne 0,215	Moyenne 0,316
75	0,15	0,29	0,45
	0,15	0,29	0,45
	0,13	0,24	0,42
	Moyenne 0,143	Moyenne 0,273	Moyenne 0,440
100	0,17	0,35	0,53
	0,15	0,34	0,525
	0,12	0,27	
	Moyenne 0,146	Moyenne 0,320	Moyenne 0,525



Les chiffres montrent que les relations applicables aux deux autres colorants, le sont aussi pour celui-ci.

Ils mettent également en évidence l'extrême fugacité de ce colorant sous l'influence de l'oxygène et de la vapeur d'eau.

Si l'on établit le tableau des accroissements de dégradation aux diverses pressions étudiées, en fonction de l'état hygrométrique, on obtient les chiffres suivants :

10 (Log. CO/CI/t)				
Pressions	Humidité relative :			
	32	75	100	
0	0,015	0,053	0,056	
360	0,015	0,073	0,120	
720	0,016	0,140	0,225	

Ce tableau met bien en évidence la différence de comportement de ces teintures par rapport aux deux autres colorants étudiés.

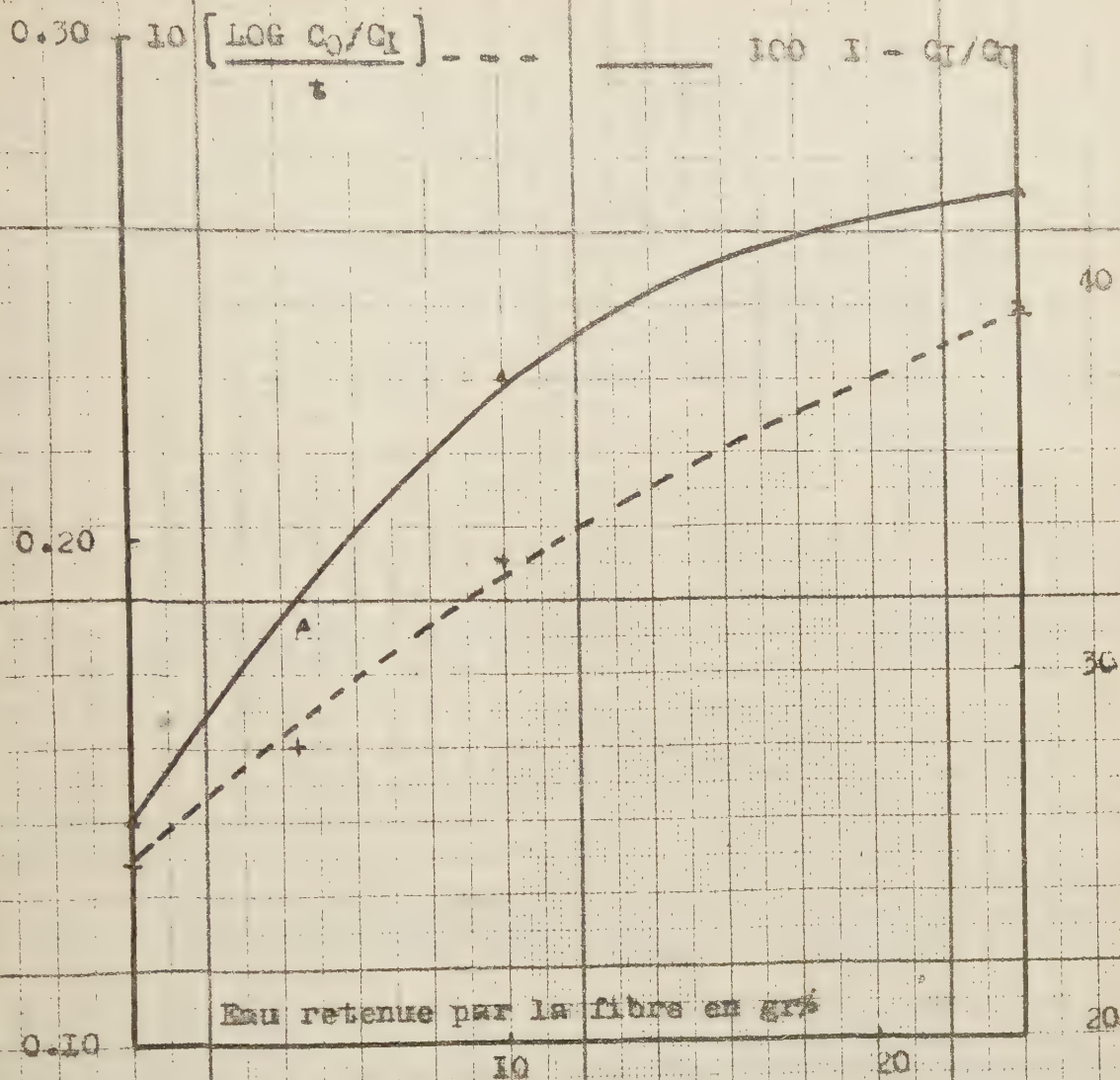
Le graphique (VIII) correspondant aux deux tableaux ci-dessus montre l'influence de l'humidité relative pour des pressions d'oxygène constantes.

Nous avons également tracé à partir des mêmes données la courbe de vitesse d'oxydation en fonction du degré hygrométrique. Nous exprimons la vitesse d'oxydation sous la forme 10 (log. CO/CI/t) pour une pression d'oxygène constante 720 m/m. et 360 m/m. respectivement.

On la voit croître régulièrement avec l'état hygrométrique (graphique IX). Elle ne présente pas de maximum identique à celui du dérivé non substitué.

Nous avons complété ces résultats en figurant les valeurs de pourcentages de colorant détruit pendant l'unité de temps à une pression d'oxygène de 150 m/m., et à divers états hygrométriques.

- Graphique X -



Valeurs calculées à partir des données de URQUHART & WILLIAMS (7)

Effet de l'état hygrométrique p O ₂ = 150 m/m.		
Etat Hygrométrique	: 10 (Log CO/CI/t)	: 100 (I - CI/CO)
0	0,135	26
32	0,160	31
75	0,200	38
100	0,246	43

L'ensemble de ces résultats met en évidence la fugacité des colorants méthoxylés.

o
o - o

CONCLUSIONS.

La comparaison des courbes qui ont été établies pour les 3 colorants nous donne des indications intéressantes :

1°/ - L'influence de H.R. sur la dégradation dans le vide (log. CO/CI) ou log. (CO/CI/t), des colorants non substitués ou substitués par des radicaux de polarité différente, peut être présentée de la façon suivante : pour le dérivé non substitué, la courbe va continuellement croissant pour H.R. de 0 à 100 %. (Graphique III).

: pour le dérivé nitré, elle présente un maximum très apparent, pour un taux d'humidité relative voisin de 65 %. (Graphique VI).

: Pour le dérivé méthoxylé, ce maximum est moins sensible et la courbe prend presque l'allure d'une droite, (gr. VIII)

2°/ - Sous une pression d'oxygène élevée, 360 et 720 m/m., on retrouve également une différence de comportement vis-à-vis de l'humidité relative, pour les 3 types de colorants étudiés.

Pour le dérivé non substitué, la courbe représentative de la dégradation présente un maximum vers 65 % de H.R.

.../.

Pour le dérivé nitré, dans ces conditions, la dégradation est peu influencée par la vapeur d'eau ; la courbe est une droite à pente peu accentuée, sur la plus grande partie du graphique.

Pour le dérivé méthoxylé, la dégradation croît rapidement avec H.R. et sa courbe, comme celle qui définissait l'altération du dérivé non substitué sous vide, présentent entre elles une grande analogie.

3°/ - Il convient de faire remarquer que la dégradation en valeur absolue est toujours plus élevée pour le dérivé méthoxylé que pour les deux autres, et parmi ces derniers c'est le dérivé nitré qui présente la plus grande résistance.

4°/ - L'ensemble des résultats précédents peut être exposé sous une autre forme : au lieu d'exprimer la vitesse de dégradation, pour une pression d'oxygène donnée en fonction de H.R. on représentera la vitesse d'oxydation en fonction de cette variable.

La vitesse d'oxydation peut être exprimée :

soit sous la forme, pente de la courbe $10 \left(\log. \frac{CO}{CI} \right) = f(P O_2)$ (I) à état hygrométrique constant,

soit sous la forme plus simple :

$$10 \left(\log. \frac{CO}{CI} \right) \text{ pour } P O_2 = \text{constante} \quad (2)$$

en fonction de l'état hygrométrique.

On a le droit d'utiliser cette expression puisque la fonction (I) représentative est linéaire.

L'examen et la comparaison des courbes de vitesse d'oxydation (graphique IV - VII et IX) en fonction de H.R. pour les 3 colorants étudiés, permettent de schématiser les phénomènes sous la forme suivante :

- a) - pour le dérivé nitré, la vitesse d'oxydation est peu influencée par la vapeur d'eau.
- b) - pour le dérivé méthoxylé, la vitesse d'oxydation croît avec H.R.
- c) - pour le dérivé non substitué, la vitesse d'oxydation croît avec H.R. jusqu'à un état hygrométrique donné, qui est égal à 60 - 65 % pour une pression d'oxygène de 720 m/m. et décroît ensuite.

Ces résultats concernant la vitesse d'oxydation sont analogues dans leur ensemble, à ceux qui correspondent à la vitesse de dégradation totale sous pression d'oxygène élevée 360 à 720 m/m.

REFERENCES

- 1 - EGERTON - J. Text. Inst. - 39 - N° 9 - T. 285
(1948).
 - 2 - LEWIS - J. AM. Chem. Soc. - 38 - 762 - (1916)
 - 3 - V. HENRI - "Structure des molécules".
PARIS (1925)
 - 4 - PRICE - Réactions et Carbon - Carbon double
ond -Intersciences publisher 1946).
 - 5 - HAMMET - Physical organic chem. p. 184 - 207 -
(1940) - (Mc Graw Hill Book Comp.)
 - 6 - STEARNS - J. Of Physical Chemistry - p. 363-373
50 - (1946).
 - 7 - et
VILLIAMS - J. Text. Inst. - 171 - 38 - (1926).
-

CHAPITRE VI

ETUDE DE LA DEGRADATION DES DERIVES

META et PARA SUBSTITUES.

DETERMINATION d'une CONSTANCE CARACTERISTIQUE

POUR CHAQUE RADICAL SUBSTITUANT.

ETUDE DE LA DEGRADATION DES DERIVES

META et PARA SUBSTITUES.

Détermination d'une constante caractéristique pour chaque radical substituant.

Tous les essais et résultats exposés dans les chapitres précédents concernaient les colorants non substitués ou substitués sur le noyau benzénique en ortho du groupement azoïque.

Nous étudierons dans ce chapitre, l'influence de l'oxygène sur la dégradation des colorants possédant les mêmes groupements mais en position méta et para.

o
o - o

Nous nous sommes proposés d'effectuer des dégradations dans l'air sec, d'une part, et l'oxygène à une pression de 720 m/m d'autre part, afin de mettre en évidence la différence que l'on observe entre les dégradations obtenues dans l'une et l'autre de ces deux conditions.

Les résultats des mesures colorimétriques sont consignés dans les tableaux suivants :

Expositions dans l'air sec
(Durée 50 heures).

(Pression d'oxygène
150 m/m.)

- DERIVE PARA -

1°/ - NITRE :

	: Rouge:	Orangé:	Jaune:	Vert :	Bleu :	Violet:
Facteur de diffusion	:	:	:	:	:	:
échantillon type	: 98	: 74	: 49,5	: 31,5	: 35	: 39
Facteur de diffusion	:	:	:	:	:	:
échantillon dégradé ..	: 93	: 72	: 55	: 39,5	: 45	: 49

2°/ - CHLORE :

Echantillon type	: 97,5:	81,5:	52,5	: 31	: 32	: 37,5
Echantillon dégradé ..	: 97,5:	83	: 58,5	: 39	: 42	: 45

.../.

	Orange	Jaune	Vert	Bleu	Violet
0% - <u>ANILINE</u> :					
Echantillon type	35,3	75,5	47	30	41
Echantillon dégradé .	36	81	57	40	50
0% - <u>ACETANILIDE</u> :					
Echantillon type	33,5	59,5	42,5	34	43
Echantillon dégradé .	34,5	69	55,5	48,5	55,5
- <u>DÉRIVÉS META</u> -					
0% - <u>NITRE</u> :					
Echantillon type	99	89	66,5	35,5	38,5
Echantillon dégradé .	99	88,5	68,5	38,5	42,4
2% - <u>CELOSE</u> :					
Echantillon type	97	85,5	66	36	29,5
Echantillon dégradé .	97	86,5	72	43,5	39,5
3% - <u>ANILINE</u> :					
Echantillon type	98	79	47,5	25,5	29
Echantillon dégradé .	97	79	53	33	38,5

Nous traduirons ces mesures à l'aide des formules déjà utilisées au cours de ce travail.

La valeur de la dégradation sera exprimée sous la forme :

$$10 \log. \frac{CC}{CI}$$

soit la pente de la droite représentative $\log. CC/CI = f(t)$

Le tableau ci-dessous résume les calculs.

Exposition à l'air	10 (log. CC/CI/t)
Don du substituant	Position du substituant
(Dérivé M. substitué) = 0,058	
NO ₂	0,023
Cl	0,052
CH ₃	0,050
OC ₂ H ₅	0,056
	0,072

Les résultats montrent qu'un substituant très électronégatif, tel NO_2 en position Méta, ou un substituant électropositif tel O-CH_3 , exercent des effets favorables pour le premier et défavorables pour le deuxième, sur la solidité des teintures. Ils ne mettent cependant pas en évidence de différence très nette entre les autres substituants étudiés.

On trouvera dans les tableaux suivants, les résultats des mesures colorimétriques correspondant aux échantillons dégradés dans l'oxygène sec.

EXPOSITION DANS l'OXYGÈNE SEC -						
p = 720 m/m. - Durées variables de 0 h; à 60h:						
Durée d'exposition.	Rouge	Orangé	Jaune	Vert	Bleu	Violet
- <u>DERIVES PARA.</u>						
1°/ - <u>NITRE</u> :						
0	98	74	49,5	31,5	35	39
20	98	78	54,5	36,5	41,5	46,5
40	97	78,5	59	42	46	52
60	96,5	78,5	63,5	50	54	59
2°/ - <u>Chlore</u> :						
0	97,5	81,5	52,5	31	32	37,5
20	98	84,5	59,5	39	42	44,5
40	98,5	85	64,5	45	48,5	50
60	99	87,5	70	54	56	58
3°/ - <u>METHYLE</u> :						
0	95,5	75,5	47	30	36	41
20	96,5	81	59,5	43	50	52,5
40	97,5	85	66,5	52	59	60,5
4°/ - <u>METHOXYLE</u>						
0	93,5	59,5	42,5	34	40	43
20	96	71	56	49	55,5	57
40	97	77	64	59	66	67

Durée d'exposition	Rouge	Orangé	Jaune	Vert	Bleu	Violet
- <u>DERIVE META</u> -						
1°/ - <u>NITRE</u> :						
0	99	89	66,5	35,5	34	38,5
20	95,5	86	66,5	39	39	42
40	96	86	69	44	45,5	48
60	97	86	71,5	51	53	54
2°/ - <u>CHLORE</u> :						
0	97	85,5	66	36	29,5	34
20	97	87	70	43	38	41,5
40	97,5	89	76	51,5	47	49,5
60	97,5	91,5	79,5	53	53,5	55
3°/ - <u>METHYLE</u> :						
0	98	79	47,5	25,5	29	32
20	97,5	79	54,5	35,5	40,5	43
40	98	83	63	47	53	54

Interprétons ces résultats et exprimons les sous la forme :

$$10 \frac{\log. CO/CI}{t}$$

10 (Log. CO/CI/t) -		
Pression oxygène = 720 m/m.		
Nom du substituant	Position du substituant	
	META	PARA
NO ²	0,072	0,078
Cl	0,109	0,112
CH ³	0,152	0,164
OCH ³		0,200

.../.

INTERPRETATION DES RESULTATS :

Il est possible, à partir de ces données expérimentales, de calculer comme nous l'avons fait pour les dérivés ortho, les valeurs des constantes de HAMMETT. La relation $\log. CO/CI/t$ en fonction de la pression étant pratiquement linéaire, on pourra connaître par un calcul simple, les rapports des tangentes de ces droites par rapport à celles du dérivé non substitué. A titre d'exemple, nous donnons ci-dessous le détail de ces calculs.

Calcul de la constante de HAMMETT pour le DERIVE META NITRE.

$\alpha(NO^2)$ - étant l'angle de la droite $\log. CO/CI - f(PO^2)$ avec l'axe des abscisses pour le dérivé considéré, (soit le Méta nitré).

$\alpha(H)$ - représente l'angle correspondant au dérivé non substitué.

$$\operatorname{tg} \alpha(NO^2) = \frac{0,072 - 0,026}{720 - 150} \quad (I)$$

$$\operatorname{tg} \alpha(H) = \frac{0,148 - 0,058}{720 - 150} \quad (II)$$

$$\frac{\operatorname{tg} \alpha(NO^2)}{\operatorname{tg} \alpha(H)} = \frac{0,046}{0,090} = 0,511$$

$$\log. \frac{\operatorname{tg} (I)}{\operatorname{tg} (II)} = - 0,292 \quad (III)$$

Le tableau suivant résume les valeurs de : (III) soit :

$$\operatorname{Log.} \frac{\operatorname{tg} \alpha(\text{Dérivé substitué})}{\operatorname{tg} \alpha(\text{Dérivé non substitué})}$$

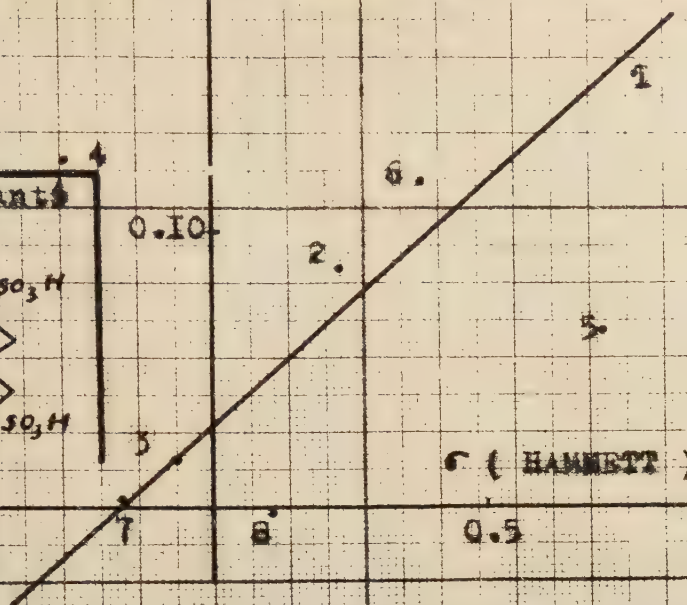
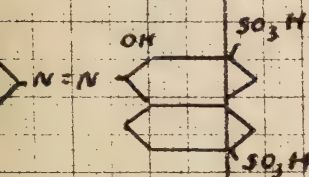
pour tous les dérivés mono substitués, en position ortho, méta, ou para.

.../.

I

Gis Réaction Photochimique

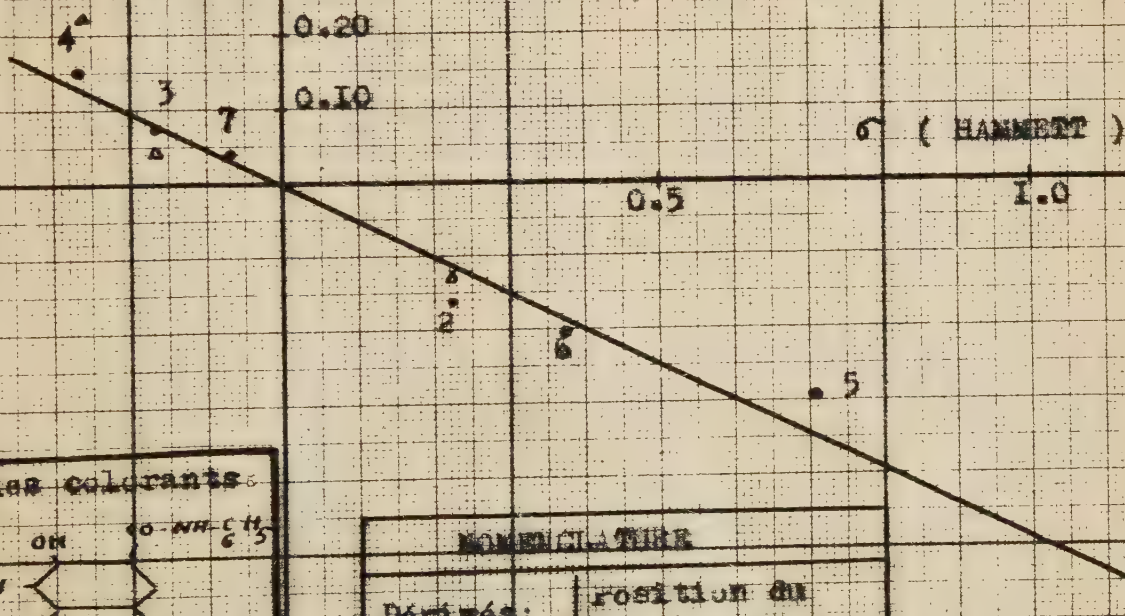
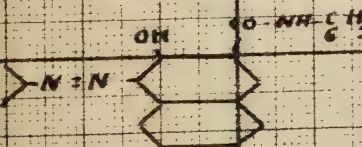
ure des colorants
(STEARNS)



II

Gis Réaction Photochimique

ure des colorants



NOMENCLATURE

Dérivés:

Position du
substituant:

Para Méta

Nitré

1

5

Chloré

2

6

Méthyle

3

7

Méthoxyle

4

8

CONSTANTES DE HAMMETT			
Nature du substituant	Position du substituant		
	ORTHO	PARA	META
NO ²	- 0,59	- 0,530	- 0,29
Cl	- 0,127	- 0,160	- 0,198
CH ³	+ 0,041	+ 0,079	+ 0,045
OCH ³	+ 0,225	+ 0,152	

Il apparait clairement que les groupements fortement électropositifs tels que OCH³ accroissent très nettement la pente de la droite représentative de la dégradation oxydante (cte de HAMMETT $\rho > 0$).

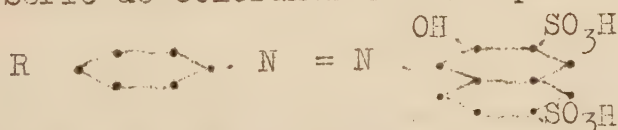
Ces substituants ont donc une influence néfaste sur la solidité à la lumière en atmosphère oxydante (air par exemple) des colorants étudiés

Les groupements négatifs tels que NO², exercent des effets contraires (constante de HAMMETT $\rho < 0$), et accroissent la résistance à la dégradation oxydante des colorants qui les renferment.



Il était intéressant par ailleurs de rapprocher nos résultats de ceux qu'a obtenu récemment STEARNS pour des colorants de type assez voisin de ceux que nous avons étudiés et par application du même procédé de calcul.

Série de colorants étudiés par STEARNS :



Nous représenterons graphiquement la relation existant entre les valeurs des constantes données par HAMMETT et celles que nous avons obtenues au cours de cette étude. Nous y ferons figurer, de plus, les valeurs correspondantes de la constante obtenues par STEARNS (fig. I et II).

.../.

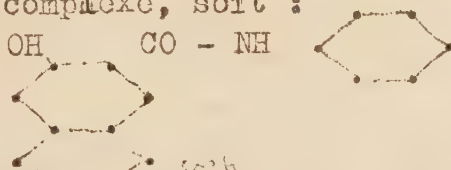
Nous obtenons deux droites dont les coefficients angulaires sont de signes contraires.

Alors que pour les colorants étudiés par STEARNS, la fugacité est accrue par l'adjonction de groupements électronégatifs, pour notre cas, au contraire, ces substituants électronégatifs accroissent la solidité.

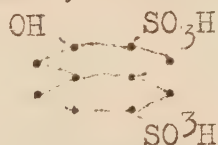
Les coefficients moyens des droites sont pour les colorants étudiés par STEARNS, de + 0,20 et pour ceux qui font l'objet de la présente étude, de - 0,50.

Cette différence s'explique par le rôle que joue l'ensemble du reste de la molécule sur les propriétés de solidité des teintures. HAMMETT a pris comme exemple d'application de la règle qu'il a formulée, le seul noyau benzénique avec des substituants simples tels que $-CH_3$, $-CO^2H$ - Il a pu mettre en évidence l'effet des substituants sur la libération d'un proton H^+ par les deux groupements précités. Nous avons étudié, au contraire, la réactivité du groupement $-N=N-R$, en présence d'oxygène, c'est à dire l'aptitude à libérer les électrons de la double liaison. On ne sera donc pas surpris de trouver pour un substituant donné, des constantes de signe inversé de celles de HAMMETT.

Il faut, de plus, considérer que les groupements substituants étudiés exercent leur influence sur un groupement réactif de nature assez complexe, soit :



Il en est d'ailleurs de même, dans la série des colorants étudiés par STEARNS, dont le groupement réactif est le suivant :



La seule différence provient de ce que les colorants étudiés par STEARNS possèdent deux substituants SO_3H sur le noyau naphthalénique, alors que ceux que nous avons envisagés sont substitués par le groupement $-CO-NH-$ 

Les substitutions du noyau benzénique qui, pour les colorants étudiés par nous, accroissent la stabilité à l'irradiation, favorisent, au contraire, dans les cas examinés par STEARNS les réactions de dégradation.

Ces effets inversés des groupements substituants sont vraisemblablement dus uniquement à la constitution du naphthol. Il faut tenir compte également de l'influence indirecte du substituant, puisque les colorants étudiés par STEARNS sont fixés aux groupements amino de la laine par leur groupement SO_3H .

Ces résultats font apparaître l'influence de la nature du groupement complexe formé par la molécule du naphthol et le terme diazotique ($\text{N} = \text{N}$), sur les réactions chimiques qui se produisent au cours de la dégradation. Cette influence du reste de la molécule peut être considérée comme la constante de la relation de HAMMETT.

Le rapprochement et la comparaison des résultats de nos essais et de ceux de STEARNS, ont mis clairement en évidence, pour les colorants du type base diazotée, et copulée avec un naphthol, l'influence de la constitution de l'amine aromatique et celle du naphthol.

Quelques remarques restrictives s'imposent :

1°/ -

Il ne faut pas oublier que le phénomène d'oxydation, primordial pour les colorants naphthazols méthoxylés, peut être masqué par des phénomènes de dégradation ou n'intervient pas l'oxygène atmosphérique. C'est le cas, par exemple, des dérivés chlorés, pour lesquels les relations précédentes ne peuvent pas s'appliquer sans réserve.

2°/ -

Nos essais ont porté, rappelons le, sur des teintures non savonnées de façon à conserver à l'intérieur de la fibre, la régularité du degré d'aggrégation des pigments colorés.

Les traitements des teintures, par des solutions alcalines à ébullition, modifient la répartition pigmentaire, et par là, la solidité.

Si l'on porte sur un graphique les droites représentatives de $10 (\log. \text{CO}/\text{CI}/t) f(p \text{ O}_2)$, pour les dégradations des teintures ayant subi ou non un savonnage, on constate qu'elles sont sensiblement parallèles.

Il est curieux de constater que la différence du degré d'aggrégation exerce une influence uniquement sur la dégradation obtenue sous vide.

La pente de la droite représentant la dégradation à diverses pressions d'oxygène ne varie pas quel que soit le traitement subi par la teinture. Elle paraît être une constante qui dépendrait uniquement du colorant étudié.

CONCLUSION -

Les essais décrits dans ce chapitre ont porté sur la dégradation des colorants substitués en méta ou para sur le noyau benzénique. Ils confirment ceux qui furent obtenus pour les dérivés ortho substitués. L'influence des substituants peut être exprimée sous la forme d'un facteur (dit constante ρ de HAMMETT) qui est égal au logarithme du rapport des tangentes des angles qui font entre elles les droites représentatives de la dégradation en fonction de la pression d'oxygène pour le dérivé substitué d'une part et pour le dérivé non substitué de l'autre.

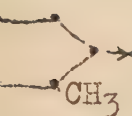
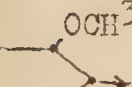
Pour la série de colorants qui fait l'objet de cette étude il apparaît très clairement que la dégradation oxydante est diminuée par la présence de groupements négatifs Cl et surtout NO₂ tandis qu'elle est au contraire accrue par les groupements méthyle et surtout méthoxyle.

CH A P I T R E VII

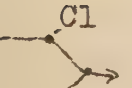
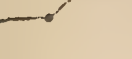
ETUDE de la DEGRADATION des DERIVES

POLYSUBSTITUES

ACTION des GROUPEMENTS de MEME POLARITE
ou de POLARITES DIFFERENTES

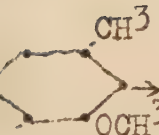
<u>Temps d'ex- position</u>	<u>Rouge</u>	<u>Orangé</u>	<u>Jaune</u>	<u>Vert</u>	<u>Bleu</u>	<u>Violet</u>
 NO ² 0	100	47,5	35,5	30,5	44	48
 NO ² 50	100	51,5	39,5	34,5	49	52,5
 NO ² 0	97,5	64	38	26,5	32,5	36
 NO ² 50	96,5	69	44	32	38,5	41,5
 NO ² 0	100	71,5	42	26,5	31	35
 NO ² 50	97	72	44,5	29	35	38,5
 CH ₃ 0	97	72	48,5	34,5	41	44
 CH ₃ 50	96	73	52	40	47	49,5
 OCH ³ 0	98	70,5	38,5	25	30	35,5
 OCH ³ 50	94,5	69	41	29	37	40,5
 OCH ³ 0	96,5	59	32,5	20,5	26	30
 OCH ³ 50	93	59,5	36,5	25	32,5	36

2 - Colorants ne portant pas de groupements nitrés.

 Cl 0	95	81,5	53	25	26	30,5
 Cl 50	96	84,5	58,5	30,5	34	37,5
 OCH ³ 0	83	38,5	31	25	37,5	40
 OCH ³ 50	86,5	44	35,5	30,5	43,5	45,5

Temps d'exposition.		Rouge	Orangé	Jaune	Vert	Bleu	Violet
	0	97	66,5	36	25,5	34,5	38
	50	97,5	74,5	47,5	35,5	47	50
	0	100	81,5	52	29	29	34
	50	99	82,5	57	36,5	37,5	42
	0	100	68,5	34,5	22,5	32	36
	50	97	71	43	30	42	45,5

3 - Colorants portant des groupements dont nous n'avons pas étudié jusqu'alors l'influence :

	0	92	42	36,5	34	52	54,5
	50	93	50	45,5	44	62	64
							
	0	92	72	44	30,5	39,5	42,5
	50	91,5	72	49	37	46,5	49

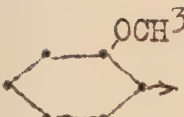
5)2

	0	94,5	50,5	33,5	28	35	38
	50	94	59,5	45	42	48,5	50,5
	0	89	37	29,5	29	42,5	45
	50	92	46,5	39	39,5	53	55,5
							.../.

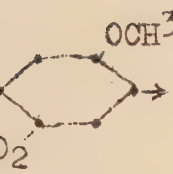
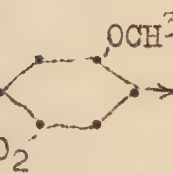
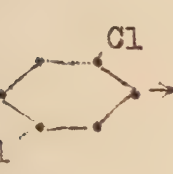
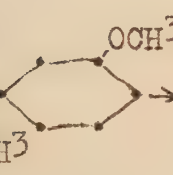
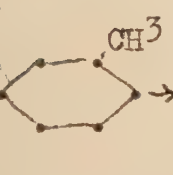
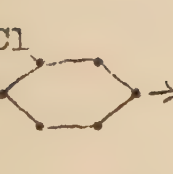
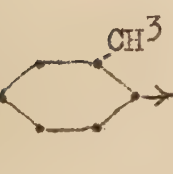
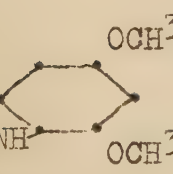
- IRRADIATION DANS L'OXYGENE SEC -

=====

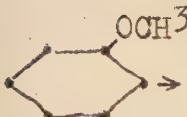
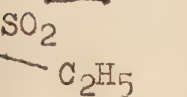
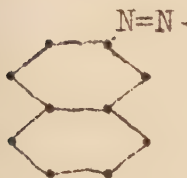
Par ailleurs, les mêmes colorants exposés dans l'oxygène sec, fournissent les résultats suivants :

<u>Temps d'ex-</u> <u>position.</u>	<u>Rouge</u>	<u>Orangé</u>	<u>Jaune</u>	<u>Vert</u>	<u>Bleu</u>	<u>Violet</u>
 0	97	42	23	18,5	28,5	33
40	93	52	36,5	32	44	47
 0	98	59,5	32	22	31,5	36
40	95	64	42,5	32	42	45,5
 0	100	67	41	25,5	30	34
40	97,5	68	43	29	35	39,5
 0	100	47,5	35,5	30	44	48
40	98	56,5	48	46	58	59
 0	97,5	64	38	26,5	32,5	36
40	98,5	83	61,5	43	49,5	52
 0	100	71,5	42	26,5	31	35
40	97	74,5	49	34,5	41	44
 0	97	72	48,5	34,5	41	44
40	97,5	75	56	45,5	52	54

.../.

	Temps d'ex- position	Rouge	Orangé	Jaune	Vert	Bleu	Violet
	0	98	70,5	38,5	25	30	35,5
	40	93,5	74	48	40,5	50	53
	0	96,5	59	32,5	20,5	26	30
	40	97	71	53	43	50	52
	0	95	81,5	53	25	26	30
	40	97	86	63,5	39,5	44	47,5
	0	82,5	38,5	31	25	37,5	40
	40	92	57	49	45	58	59
	0	98	66,5	36	25,5	34,5	38
	40	99,5	81,5	58	47,5	59,5	61
	0	100	81,5	52	29	29	34
	40	99	89	73,5	58	57,5	60,5
	0	100	68,5	34,5	22,5	32	36
	40	100	83,5	61,5	54	62	65
	0	92	42	36,5	34	52	54,5
	40	95	65	61	60	75	75

.../.

Temps d'ex- position	Rouge	Orangé	Jaune	Vert	Bleu	Violet	
	0	92	72	44	30,5	39,5	42,5
	40	93	79,5	64,5	57,5	65	66
	0	94,5	50,5	33,5	28	35	38
	40	95	68,5	57,5	54,5	61	62,5
	0	89	37	29,5	29	42,5	45
	40	95	60,5	54,5	54,5	65	66,5

INTERPRETATION DES RESULTATS.-

On constate, comme on pouvait le prévoir, l'influence de l'oxygène sur la dégradation.

Nous avons figuré dans le tableau suivant, les valeurs de la dégradation exprimées suivant la formule déjà utilisée :

$$\log \frac{CO}{CI}$$

Elles correspondent à une exposition de durée 40 heures dans l'air sec et l'oxygène, pour les divers colorants que nous venons de citer. Nous avons fait figurer dans le même tableau, les valeurs des dégradations des colorants monosubstitués, en vue de permettre leur comparaison.

Nous les avons classés dans un ordre croissant de sensibilité à l'oxygène : soit par la valeur de la différence :

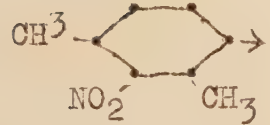
$$\log \frac{CO}{CI} \text{ oxygène} - \log \frac{CO}{CI} \text{ air.}$$

.../.

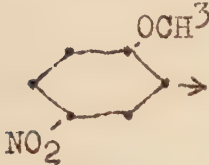
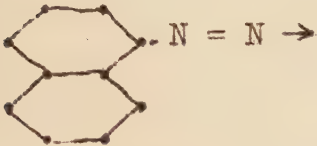
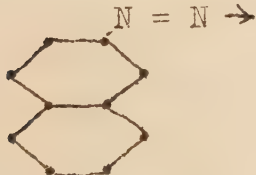
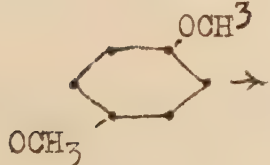
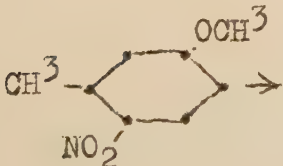
Nous appellerons la valeur de la différence ainsi définie
 . Elle représente la sensibilité à la dégradation oxydante du
 lorant qui lui correspond.

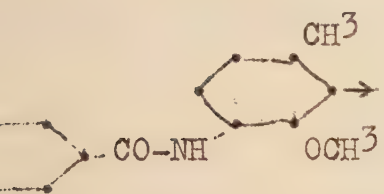
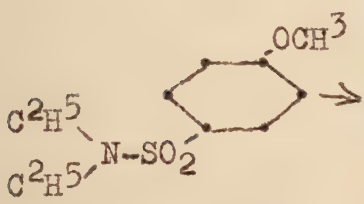
TABLEAU

Log CO/CI

Noms des colorants	Atmosphère Oxygène	Atmosphère Air	
	0,133	0,063	0,070
	0,404	0,308	0,096
	0,312	0,208	0,104
	0,282	0,119	0,163
	0,257	0,085	0,172
	0,288	0,104	0,184
	0,269	0,050	0,219
			.../.

Noms des colorants	Atmosphère Oxygène	Atmosphère Air	
	0,436	0,208	0,228
	0,448	0,200	0,248
	0,370	0,113	0,257
	0,860	0,596	0,264
	0,470	0,178	0,292
	0,401	0,096	0,305
	0,435	0,124	0,311
	0,592	0,232	0,360

Noms des colorants	Atmosphère Oxygène	Atmosphère Air	
	0,515	0,142	0,373
	0,614	0,216	0,398
	0,656	0,252	0,404
	0,608	0,200	0,408
	0,655	0,244	0,411
	0,683	0,272	0,411
	0,534	0,120	0,414
	0,656	0,224	0,432
	0,636	0,141	0,495
			.../.

Noms des colorants	Atmosphère Oxygène	Atmosphère Air	
	0,727	0,224	0,503
	0,800	0,288	0,512
	0,693	0,141	0,552
	0,743	0,182	0,561
	0,793	0,205	0,588
	1,20	0,595	0,605
	o o o - o		

INTERPRETATION DES RESULTATS.-

Ces chiffres montrent qu'il existe un parallélisme étroit, entre la variation de la solidité et la substitution par des groupes, dont l'influence a été déjà définie lors de l'étude des dérivés monosubstitués.

Le coefficient Δ caractérise la sensibilité à l'oxydation propre à chaque colorant.

Ces coefficients d'oxydation, (Δ dans le tableau), soulignent une fois de plus l'influence des substituants, pour les divers colorants étudiés.

.../.

Alors que les teintures qui jouissent d'une stabilité remarquable aux deux pressions d'oxygène considérées, sont établies à partir de colorants possédant des groupements fortement électro-négatifs, on constate au contraire, que celles qui possèdent des solidités médiocres, correspondent à des colorants chargés de groupements électropositifs.

Les groupements qui figurent sur la molécule du colorant, placés en tête du tableau, sont : Cl , NO^2 ; viennent ensuite les groupements CH^3 qui diminuent déjà la résistance à l'oxydation ; enfin les groupements OCH^3 figurent dans les molécules des colorants de solidité inférieure au dérivé non substitué.

Suivons la variation du coefficient d'oxydation sur le dérivé para-nitré, par exemple. Alors que la différence des dégradations, pour le dérivé monosubstitué est 0,104, pour le dérivé orthométhyl para nitré, elle devient 0,219 ; pour le dérivé orthométhoxy para nitré, elle est de 0,305.

De même, le dérivé ortho nitré, substitué par CH^3 et OCH^3 en para, voit son coefficient d'oxydation passer de 0,096 pour le monodérivé, à 0,311 et 0,257 respectivement. Le groupement Cl substitué en para, ne fournit qu'un chiffre légèrement supérieur à celui du dérivé ortho nitré, ne portant pas d'autres substitution, soit 0,172.

D'une façon identique aux dérivés ortho et para, le dérivé méta nitré voit sa solidité diminuer, à mesure que viennent s'ajouter des groupements électropositifs sur la molécule.

On remarquera aussi, l'influence néfaste du groupement OCH^3 . Il est présent dans presque toutes les molécules des colorants pour lesquels le coefficient de sensibilité à l'oxygène est élevé. Nous avons vu précédemment, que ce groupement OCH^3 possède une très forte polarité, qui exerce toujours une influence défavorable en para et ortho.

Il est curieux de remarquer, si l'on calcule les constantes de HAMMETT, que l'influence de ce même groupement en méta est inverse de celle qu'il possède en para et ortho du groupement diazoïque.

On peut constater, en effet, qu'un groupement OCH^3 en méta, n'amène pas une augmentation de la fugacité du colorant comme c'est le cas lorsque la substitution a lieu en ortho ou en para.

L'exemple suivant le montre bien.

Nous extrayons du tableau précédent, les valeurs correspondant au dérivé ortho méthoxy et au dérivé 2-5 diméthoxy :

	<u>Exposition O²</u>	<u>Air</u>	<u>△</u>
	0,534	0,120	0,414
	1,20	0,595	0,605

La solidité augmente quand on passe du dérivé mono méthoxylé au dérivé 2 - 5 diméthoxylé.

Cette constatation est en accord avec les observations de HAMMETT, concernant l'action de ce groupement substitué aux positions ortho, méta et para.

Il faut toutefois ajouter, comme l'a fait remarquer HAMMETT, que pour les dérivés polysubstitués, lorsque les groupements sont situés en 1 - 2, il peut y avoir un empêchement stérique, pouvant modifier l'influence de la polarité des substituants sur la réactivité du groupement azoïque.

REMARQUE.-

Domaine d'application de la méthode utilisée :

Nous croyons que cette méthode d'appréciation de la dégradation, à des pressions d'oxygène différentes, serait susceptible d'être utilisée pour la détermination des solidités des colorants azoïques insolubles.

On constate, en effet, que spécialement pour ces azoïques insolubles, la dégradation en valeur absolue, est influencée au plus haut point, par l'état d'aggrégation des pigments. On pourrait donc observer des anomalies, dans les mesures, qui ne seraient le fait, croyons-nous, que de la façon dont a été diazoté le colorant, ou des traitements subséquents qu'il aurait subi. Par contre, la différence de constantes de dégradation pour des irradiations effectuées sous deux pressions d'oxygène différentes, comme nous l'avons montré, ne semble pas dépendre de l'état d'aggrégation du pigment, et permettrait, par suite, de définir une constante de dégradation qui ne dépendrait que de la constitution della molécule.

C H A P I T R E V I I I

COMPARAISON DE RESULTATS OBTENUS par

IRRADIATION SOUS l'ARC ELECTRIQUE et

par INSOLATION.

COMPARAISON DE RESULTATS OBTENUS par IRRADIATION

SOUS L'ARC ELECTRIQUE et par INSOLATION

Nous nous sommes proposé de comparer les valeurs des dégradations obtenues par irradiation dans l'air, sous l'arc électrique d'une part, et par insolation en lumière solaire d'autre part.

Il est intéressant de savoir si ces deux sources peuvent donner des grandeurs de dégradation comparables, pour une même série de teintures.

On sait que la différence d'émission spectrale la plus marquée entre le soleil et l'arc, réside dans la zone située à la limite du spectre visible et dans le Bleu - violet.

Il était intéressant de rechercher si ces différences d'émission entraînent des différences marquées dans les solidités des colorants naphthazols. Les colorants ont été choisis de façon à ce que leurs domaines d'absorption soient différents les uns des autres. Nous avons effectué des expositions au soleil des teintures de colorants dont le comportement sous l'arc a été précédemment étudié. Nous avons comparé les valeurs des constantes d'irradiation obtenues dans les deux cas.

Nous avons d'abord envisagé le cas des dérivés monosubstitués.

Nous avons exposé les teintures des dérivés de la méta et de l'ortho chloraniline, ainsi que de la méta nitraniline ; ces colorants sont ceux de la série étudiée dont la région d'absorption est la plus déplacée vers les courtes longueurs d'ondes. Nous avons de plus, étudié les dérivés para chlorés, et les dérivés ortho et para nitrés, dont l'absorption est située, au contraire, du côté des grandes longueurs d'ondes.

Le tableau suivant résume les résultats des mesures.

.../.

TABEAU

Noms des colorants	log CO/CI		$\frac{B}{A}$
	Exposition : en lumière solaire	Irradia- tion à l'arc (50 h)	
	A	B	
Ortho chloré	0,34	0,745	2,17
Méta chloré	0,215	0,260	1,20
Para chloré	0,227	0,250	1,10
Ortho nitré	0,320	0,385	1,20
Méta nitré	0,110	0,130	1,18
Para nitré	0,193	0,260	1,34
Dérivé non substitué ..	0,224	0,290	1,29

Ces résultats sont exprimés sous la forme habituelle log CO/CI. Les résultats de la première colonne (A) sont relatifs à l'exposition au soleil. Les chiffres de la deuxième (B) correspondent à l'irradiation à l'arc. On a fait figurer dans la 3ème colonne les valeurs du rapport log CO/CI pour l'exposition à l'arc, sur log CO/CI pour l'insolation, (soit B/A)

Si les expositions, tant à l'une qu'à l'autre de ces 2 sources fournissaient des dégradations proportionnelles, le rapport (B/A) serait constant. Il en est ainsi pour la majorité des teintures. Seul le dérivé ortho chloré fait exception. Il semble que pour ce colorant la lumière de l'arc est relativement beaucoup plus agressive.

Nous avons étudié ensuite dans une deuxième série d'essais, un certain nombre de teintures de colorants disubstitués qui ont été insolés simultanément.

On trouvera les résultats des mesures consignés dans le tableau suivant :

Nom du dérivé	log CC/CI		
	Exposition : Irradia-		
	en lumière : tion à		
	solaire : l'arc 50 h :		
	A	B	$\frac{B}{A}$
Dérivé 2 - 5 dichloré ...	0,256	0,213	0,83
Dérivé 2 - 4 dinitré	0,074	0,079	1,07
Dérivé 2 - 4 méthylé	0,412	0,306	0,74
Dérivé 2 - 5 méthoxylé ..	0,201	0,150	0,75

On obtient pour 3 des colorants étudiés, un rapport à peu près constant. Seul le dérivé dinitré fait exception.

Les régions du maximum d'absorption sont assez différentes pour les uns et les autres, leurs couleurs allant de l'orangé pour le dérivé dichloré, au violet pour le dérivé méthoxylé.

INTERPRETATION DES RESULTATS :

Les irradiations opérées à la lumière de l'arc, ou les insulations conduisent à des résultats assez voisins pour la plupart des teintures que nous avons étudiées, quelque soit la région de leur maximum d'absorption. Il convient d'ailleurs de remarquer que nos colorants ont un spectre complexe et que tout le domaine d'absorption est impliqué dans la réaction de photooxydation.

La différence d'émission spectrale des deux sources ne semble pas pouvoir engendrer une modification importante de l'ordre de grandeur des dégradations en atmosphère d'air. Nous avons pu d'ailleurs, directement démontrer que la partie limite de l'U.V. n'est pas très agressive vis-à-vis de nos colorants

Nous avons en effet, effectué sur le dérivé non substitué, des irradiations sous l'arc, à l'air libre d'une part, sous verre pyrex et sous verre ordinaire, d'autre part.

Les résultats obtenus sont assez surprenants :

.../.

Ces résultats sont assez inattendus : la région U.V. de 2.900 - 3.400 Å qui est transmise par le pyrex, mais ne l'est pas par le verre ordinaire, ne semble exercer aucun effet appréciable. De plus, la dégradation sans interposition de verre est plus faible que celle obtenue sous verre. L'effet filtrant du verre ne peut avoir pour résultat que de diminuer la proportion d'Infra-rouge dans la lumière transmise. On admettra donc que cette région du spectre a une action inhibitrice sur la dégradation.

o
o - o

CONCLUSIONS.-

Il apparaît que les irradiations à l'arc et à la lumière solaire sont quelquefois un peu différentes dans leurs effets, les unes des autres, mais la majorité croissante des colorants étudiés ne subissait pas de variation importante.

Nous avons enfin mis en évidence, dans le cas de l'un de nos colorants, l'effet qu'exerce l'interposition d'écrans de verre et de pyrex ; on constate que la dégradation sans interposition de verre est plus faible que celle que l'on obtient sous verre.

Les résultats sont identiques qu'il s'agisse de pyrex ou de verre ordinaire.

o
o - o

CHAPITRE IX

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous nous étions proposés l'étude de la solidité à la lumière d'une série de colorants, dérivés de diverses bases mono et polysubstituées, comparés avec le premier des naphthols A.S., soit le naphthazol A. (FRANCOLOR).

I - Nous avons procédé à l'étude des méthodes colorimétriques susceptibles d'être utilisées au cours de notre travail, et avons vérifié que la formule de KUBELKA et MUNK et PINEO, qui relie la concentration en pigment des teintures, et le facteur de diffusion mesuré au maximum d'absorption, était parfaitement applicable pour la série des colorants étudiés.

II - Nous avons effectué les irradiations sous l'arc électrique, de teintures préparées à partir de différentes bases, et avons vérifié à l'aide de la formule précitée, que le phénomène de dégradation obéissait aux lois classiques de la photochimie.

III - Nous avons étudié l'influence des divers états atmosphériques sur la dégradation, (sous vide élevé en atmosphère d'azote, dans l'oxygène, à diverses pressions). Nous avons montré pour les dérivés monosubstitués, que l'action de l'oxygène variait avec la nature du groupement considéré. Nous avons, de plus, vérifié que l'influence du substituant sur la grandeur de la dégradation, peut être prévue par la théorie de HAMMETT, relative à la polarisation apportée à un groupement réactif par un substituant du noyau.

IV - Nous avons étudié l'action de la vapeur d'eau sur le processus d'oxydation, et avons observé que suivant la nature des substituants du colorant, cette influence varie dans des proportions considérables. Elle dépend également de la pression d'oxygène sous laquelle est effectuée la dégradation. Dans certains cas, l'augmentation de l'humidité relative a pour conséquence une diminution de la dégradation.

V - Il a été possible de vérifier que les considérations validées par l'étude des monodérivés, s'appliquaient également aux dérivés polysubstitués.

VI - Nous avons, enfin, comparé les dégradations obtenues au soleil et à l'arc électrique, et mis en évidence la similitude de résultats obtenus par ces deux méthodes.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Dégradation de la cellulose par les traitements industriels.

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. PRETTE	Président
L. MEUNIER	} Membres du Jury
J. COLONGE	
R. PARIS	
J. PINTE	

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. DOUIN

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 6 Mai 1950

Le Recteur,

André ALLIX.

